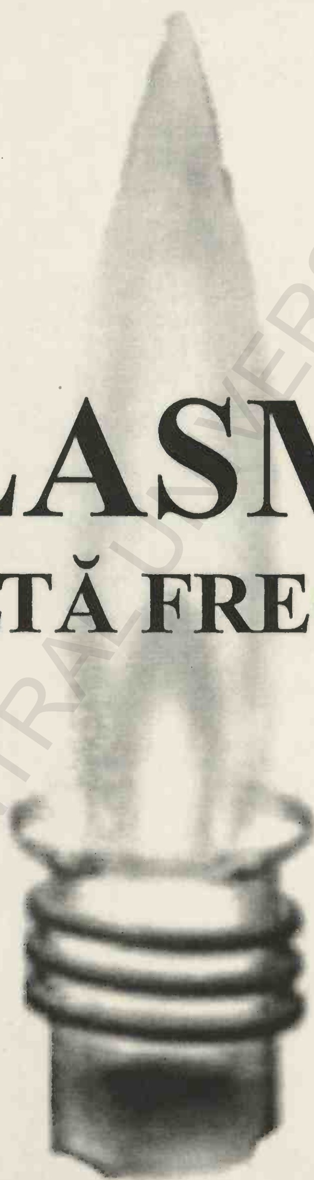
Sorin Dan ANGHEL
SIMON Alpár



PLASMA
DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ

CU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

În urmă cu 20 de ani, după câteva încercări nereușite de abordare a unor teme de cercetare care să poată fi finalizate cu o teză de doctorat într-un domeniu de interferență între fizică și electronică, la sugestia profesorului Ioan Iovit Popescu venită prin intermediul profesorului Emil Tătaru, am abordat problematica proiectării generatoarelor de radiofrecvență capabile să genereze plasmă la presiune atmosferică. Scopul era acela al punerii în evidență a efectului optogalvanic într-o astfel de descărcare electrică. Dar cum teoria și experimentul nu fac întotdeauna casă bună, experiența acumulată timp de aproape trei ani a fost fructificată în colectivul de cercetare al profesorului Emil Cordoș prin realizarea în 1986 a primei surse spectrale cu plasmă cuplată inductiv din România. Apoi a venit și realizarea în premieră a surselor spectrale cu plasmă cuplată capacitiv la presiune atmosferică, folosite atât pentru probe lichide, cât și pentru probe solide conductoare și neconductoare.

Lucrarea de față încearcă să facă o sinteză a rezultatelor preocupărilor noastre, făcând trimitere și la rezultatele altor colective de cercetare care studiază mecanismele de generare și posibilitățile de utilizare a plasmelor de radiofrecvență și microunde. Ea cuprinde opt capitole, dintre care primele trei reprezintă o parte introductivă, necesară cititorului mai puțin avizat pentru a înțelege următoarele capitole care reprezintă miezul acestei lucrări.

Capitolul al patrulea este dedicat prezentării principiilor de funcționare și proiectare a generatoarelor de înaltă frecvență (radiofrecvență și microunde) capabile să genereze diferite tipuri de plasme.

Capitolul cinci prezintă sursele spectrale bazate pe descărcări electrice în câmpuri de înaltă și foarte înaltă frecvență. El are un subcapitol destinat torțelor de plasmă, torța reprezentând una dintre cele mai delicate componente ale întregului ansamblu generator de plasmă, pentru că ea este aceea prin intermediul căreia proba care trebuie analizată este introdusă în plasmă.

În capitolul al șaselea sunt prezentate modele electrice pentru plasma cuplată capacitiv și plasma cuplată inductiv. Modelarea, pe lângă aspectul frumuseții teoretice, își are importanța ei din punct de vedere al predicției unor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

parametri electrici ai plasmei, parametri care sunt apoi utilizați la proiectarea unor generatoare cu transfer maxim de putere către plasmă.

Capitolul şapte prezintă metode de determinare a temperaturilor şi densității de electroni dintr-o plasmă, precum şi rezultatele aplicării acestor metode în cazul plasmelor studiate de noi. Acest studiu conduce la explicarea mai bună a proceselor care se petrec la nivel atomic şi molecular într-o plasmă.

În capitolul opt sunt prezentate câteva dintre aplicațiile plasmelor de înaltă frecvență. Accentul este pus pe folosirea lor ca surse spectrale, fiind inserate şi alte câteva aplicații în tehnologiile moderne.

Aduc pe această cale mulțumirile cuvenite conferențiarului universitar Tiberiu Frențiu cu care am colaborat la obținerea multora dintre rezultatele experimentale, precum şi colegului Simon Alpár, coautor al lucrării, a cărui tinerețe şi vitalitate m-au stimulat în permanență.

În încheiere, mulțumim referenților pentru lecturarea manuscrisului şi pentru sugestiile făcute.

Sorin Dan Anghel

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul I

NOŢIUNI FUNDAMENTALE

1.1 Ce este starea de plasmă ?

Pentru că o definiţie a acestei noţiuni nu este tocmai uşor de formulat, vom da la început câteva exemple de stări ale materiei care pot fi considerate plasmă. Şi vom începe cu un fenomen natural observat de noi toţi, şi anume fulgerul. El se formează ca urmare a diferenţei uriaşe de potenţial care ia naştere între nori (de regulă încărcaţi cu sarcină electrică negativă) şi Pământ (considerat convenţional ca având potenţial nul). Deoarece aerul nu este un izolator ideal (în condiţii normale densitatea de ioni pozitivi şi electroni liberi din el este de aproximativ $5 \cdot 10^8\ m^{-3}$), sub această diferenţă de potenţial electronii dobândesc suficientă energie cinetică pentru ca, ciocnindu-se cu atomii şi moleculele neutre, să producă ionizarea acestora, deci să crească densitatea de sarcini electrice libere capabile să asigure o creştere a conductibilităţii electrice a aerului. Acest proces de multiplicare a sarcinilor electrice libere se dezvoltă în avalanşă, determinând creşterea intensităţii curentului electric dintre nor şi Pământ şi favorizând apariţia unei descărcări electrice între aceşti doi "electrozi". Respectând proporţiile, acelaşi fenomen fizic se petrece atunci când se ating pentru o fracţiune de secundă două fire conductoare conectate la bornele unui acumulator auto şi se obţine ceea ce se numeşte scânteia electrică. Aceasta nu este decât modelul de laborator al fulgerului. Tot despre o stare de plasmă se vorbeşte şi în cazul unei soluţii apoase de NaCl în care are loc separarea ionilor negativi de clor (Cl^-) de ionii pozitivi de sodiu (Na^+), soluţia dobândind proprietăţi conductoare. Sau, despre ionii cuasistaţionari din nodurile unei reţele cristaline a unui metal împreună cu "gazul" electronic din jurul lor se spune că formează tot o stare de plasmă. Iată că, deşi este vorba de trei stări de agregare diferite (stările aşa-zis clasice, gazoasă, solidă şi lichidă) totuşi, în exemplele menţionate, ele au două proprietăţi comune: sunt bune

conductoare de electricitate şi, la scară macroscopică, sunt ***neutre din punct de vedere electric*** (suma algebrică totală a sarcinilor electrice este nulă). Dar, după cum se va vedea în continuare, aceste două proprietăţi nu sunt suficiente pentru a caracteriza complet starea de plasmă. De aceea, vom încerca doar în paragrafele următoare să-i dăm o definiţie cât mai cuprinzătoare.

Deoarece starea de plasmă este caracteristică atât corpurilor solide, cât şi celor lichide şi gazoase, uneori se spune despre aceasta că este a patra stare de agregare a materiei. Dar, în cazul plasmei gazoase mai ales, se poate spune că ea reprezintă o ***a patra stare energetică a materiei***, şi iată de ce. Să ne imaginăm că unui corp în stare solidă, care se află într-o incintă închisă, i se furnizează suficientă energie pentru a se topi şi a trece în stare lichidă, procesul continuând apoi până la vaporizarea completă a lichidului. S-a obţinut astfel starea gazoasă folosind pentru fiecare etapă de tranziţie o energie de aproximativ 10^{-2} eV/particulă. Dacă se furnizează în continuare energie gazului, atunci, dacă ea este mai mare decât energia de ionizare a acestuia (1 - 30 eV/particulă), o mare parte dintre atomii (moleculele) gazului se vor ioniza, gazul trecând în starea de plasmă gazoasă. Din punct de vedere termic acestei energii i se poate asocia o temperatură cuprinsă în domeniul 10^4 - 10^5 K. Se poate deci observa că energia ce revine unei particule pentru a trece de la starea gazoasă la starea de plasmă este cu aproximativ două ordine de mărime mai mare decât cea necesară tranziţiei solid-lichid sau lichid-gaz. Deoarece această energie se regăseşte sub diferite forme în plasmă, ea poate fi considerată ca o stare de energie mai înaltă a corpului iniţial. Dacă s-ar furniza în continuare energie atomilor şi ionilor din plasmă, energie care să fie mai mare decât energia de legătură a nucleonilor în nucleu (≈ 8 MeV/nucleon), atunci s-ar obţine cea de-a cincea stare energetică a materiei formată numai din electroni şi nucleoni, şi care ar putea fi denumită gaz nucleonic. Acestei energii i se pot asocia temperaturi de ordinul 10^{12}-10^{13} K, temperaturi imposibil de obţinut cu tehnologiile actuale, astfel încât gazul nucleonic rămâne doar o stare ipotetică.

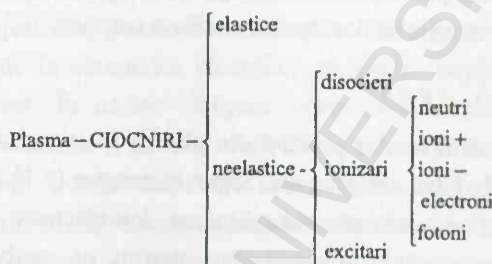
Denumirea de plasmă a fost dată acestei stări a materiei de către fizicianul american Irving Langmuir în anul 1928 şi ea derivă de la cuvântul grec *plassein* (a forma, a modela). Ea i-a fost sugerată de faptul că, în studiile sale asupra trecerii curentului prin gaze la presiuni subatmosferice, a observat că, atunci când descărcarea devenea luminiscentă, ea ocupa nu numai spaţiul dintre electrozii între

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

care era aplicat câmpul electric ci se extindea în tot volumul incintei de descărcare, modelându-şi forma după forma acesteia.

1.2 Constituenţii plasmei

Dacă presupunem că energia necesară trecerii de la starea gazoasă obişnuită la starea de plasmă este furnizată de către un câmp electric care accelerează electronii liberi, principalul mecanism care va determina tranziţia gaz-plasmă este reprezentat de ciocniri. Principalele tipuri de ciocniri şi consecinţele acestora sunt prezentate în tabloul următor:



Ciocnirile elastice contribuie doar la redistribuirea energiei cinetice între particulele componente ale plasmei, fără a avea vreo contribuţie directă asupra generării plasmei. În urma acestui proces, distribuţia după viteze a particulelor din plasmă va fi descrisă de o funcţie de distribuţie de tip Maxwell. Ciocnirile neelastice însă, sunt cele care provoacă disocierea moleculelor şi "ruperea" lor în atomii constituenţi, excitarea acestora din urmă şi în final ionizarea lor. Consecinţele acestor procese neelastice sunt de fapt chiar componentele plasmei:

- ***componenta neutră*** provine din gazul "materie primă", gaz care poate fi monoatomic, poliatomic sau în stare de vapori. Exceptând plasmele de interes termonuclear (plasme de fuziune), în care componenta neutră poate să apară doar temporar ca urmare a proceselor de recombinare, în toate celelalte plasme ea este parte integrantă a acestora.

În cazul plasmelor provenite din gaze monoatomice ciocnirile dintre atomi conduc componenta neutră către o stare de echilibru descrisă de legea de distribuţie Boltzmann. Dacă componenta neutră se află în stare de echilibru termodinamic cu gazul "materie primă" care înconjoară plasma, atunci întregului ansamblu i se poate atribui o temperatură în sens termodinamic.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă gazul "materie primă" este poliatomic atunci, energia transferată componentei neutre se distribuie între stările interne (electronice, rotaţionale şi vibraţionale) şi mişcarea de translaţie a moleculelor, la echilibru termodinamic obţinându-se o distribuţie de tip Boltzmann între toate aceste stări.

- ***componenta ionică***, care conţine atât ionii pozitivi rezultaţi în urma ciocnirii atomilor sau moleculelor de către electroni, cât şi ionii negativi, consecinţă a proceselor de ataşare electronică.

- ***componenta electronică***, care este principala răspunzătoare de generarea şi menţinerea stării de plasmă. În urma ciocnirii neelasice dintre un electron rapid $\vec{e}$ şi un atom neutru A, care se desfăşoară conform reacţiei:



$$A+\vec{e} \rightarrow A^{+}+e+e \qquad (1.1)$$

se măreşte atât numărul ionilor pozitivi din plasmă cât şi cel al electronilor, adică al componentelor de bază ale plasmei. Sigur că reacţia (1.1) poate avea loc şi în sens invers, având ca rezultat recombinarea ion-electron şi deci diminuarea componentelor electrice ale plasmei dar, pentru că probabilitatea ca într-o interacţie să se întâlnească simultan trei parteneri este mai mică decât probabilitatea să se întâlnească numai doi, rezultatul în timp al celor două procese complementare este creşterea concentraţiilor componentelor electrice.

Electronii din plasmă pot fi rezultatul mai multor procese şi fenomene fizice, dintre care cele mai importante sunt emisia termoelectronică, emisia electronică secundară la impactul lor cu atomii şi moleculele gazului sau cu suprafeţele solide din plasmă (electrozi, pereţii incintei) şi nu în ultimul rând, electronii existenţi în mediul înconjurător ca urmare a acţiunii unor factori ionizanţi naturali (radiaţia cosmică, radioactivitatea Pământului).

Componentele ionică şi electronică, fiind purtătoare de sarcină electrică, sunt cele care asigură conductibilitatea electrică a plasmei, posibilitatea ei de a interacţiona cu câmpurile electrice şi magnetice precum şi existenţa ***forţelor de interacţiune de tip coulombian***. În starea de plasmă, suma algebrică a sarcinilor acestor componente este nulă.

- ***componenta fotonică***, rezultat al emisiei de radiaţie electromagnetică luminoasă la dezexcitarea spontană sau stimulată a atomilor (moleculelor) excitaţi(te), al interacţiilor binare (de exemplu radiaţia de frânare - Bremsstrahlung), a fluctuaţiilor câmpului electromagnetic sau ca rezultat al

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mişcării ciclotronice. Existenţa componentei fotonice se manifestă prin existenţa unui spectru de emisie caracteristic pentru fiecare tip de plasmă suprapus peste emisia continuă a ei. Radiaţia fotonică poate fi folosită cu succes la determinarea anumitor parametri caracteristici ai plasmei (temperaturi, densităţi electronice şi ionice, intensităţi de câmpuri electrice interne), ea stând la baza metodelor de diagnosticare optico-spectrale.

- ***câmpurile electromagnetice,*** care pot fi generate chiar de către componentele electronică şi ionică datorită deplasării lor permanente, sau pot fi aplicate din exterior pentru generarea şi confinarea plasmei (menţinerea ei într-un spaţiu limitat). Majoritatea plasmelor de laborator sunt generate şi întreţinute de energia absorbită de la câmpurile electrice, magnetice sau(şi) electromagnetice aplicate din exterior. În aceste câmpuri componentele purtătoare de sarcină electrică vor fi accelerate şi se vor deplasa pe diverse traiectorii determinând apariţia unor curenţi interni staţionari sau variabili, deci şi a unor câmpuri electromagnetice interne. În funcţie de natura câmpului dominant, plasmele pot fi clasificate în trei categorii: ***electrice*** (dominant este câmpul electric), ***magnetice*** (dominant este câmpul magnetic) şi ***electromagnetice*** (câmpurile electric şi magnetic au efecte comparabile asupra plasmei). În funcţie de modul în care are loc transmiterea energiei spre plasmă de la câmpul care o întreţine, plasmele pot fi ***rezistive*** (sau plasme de curent continuu), ***capacitive*** (plasma absoarbe energie de la componenta electrică longitudinală a unui câmp alternativ) şi ***inductive*** (plasma absoarbe energie de la componenta azimutală a unui câmp electric alternativ).

1.3 Parametrii plasmei

O plasmă poate fi caracterizată complet numai dacă se deţin o serie de informaţii despre proprietăţile ei, informaţii cunoscute sub denumirea de parametrii plasmei. Aceste informaţii sunt obţinute prin diferite metode de măsurare şi de calcul, ele fiind cunoscute sub denumire generală de metode de diagnosticare. O parte dintre ele, cele de interes pentru lucrarea de faţă, vor fi prezentate într-un capitol următor. Pentru simplitate ne vom referi în continuare doar la plasmele simplu ionizate (de exemplu cele obţinute din atomi hidrogenoizi) în care, din condiţia de neutralitate, spunem că densitatea de ioni este egală cu densitatea de electroni. Rezultatele pe care le vom obţine pot fi aplicate însă şi plasmelor multiplu ionizate cu condiţia înlocuirii noţiunii de densitate de ioni cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

noţiunea de densitate de sarcină pozitivă şi a celei de densitate de electroni cu noţiunea de densitate de sarcină negativă.

1.3.1 Densitatea. Gradul de ionizare

În general prin densitate se înţelege numărul de particule din unitatea de volum. Deoarece în starea de plasmă există trei tipuri de particule, se poate vorbi despre trei densităţi: densitatea electronilor, n_e, densitatea ionilor, n_i şi densitatea particulelor neutre, n_n. Deoarece electronii şi ionii se formează prin ionizarea atomilor neutri se poate spune că $n_e \cong n_i = n_o$, unde n_o poartă denumirea de ***densitate a plasmei***. Pentru exemplificare amintim că într-o plasmă de laborator (descărcare luminiscentă) densitatea particulelor purtătoare de sarcină netă (deci a plasmei) este de ordinul 10^{21} m^{-3}, iar densitatea unei plasme dintr-o instalaţie de fuziune termonucleară este de ordinul 10^{26} m^{-3}.

Gradul de ionizare al plasmei se defineşte ca fiind raportul dintre densitatea de ioni şi suma dintre densitatea de ioni şi densitatea de particule neutre:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \tag{1.2}$$

Gradul de ionizare poate constitui un criteriu de clasificare a plasmelor. În funcţie de valoarea acestui parametru se disting patru tipuri de plasme:

a). plasme în care densitatea componentei neutre este mult mai mare decât densitatea ionică şi care se *numesc plasme slab ionizate* ($\alpha < 10^{-4}$). Un exemplu pentru acest tip de plasmă îl constituie descărcările în gaze.

b). *plasme mediu ionizate* ($10^{-2} > \alpha > 10^{-4}$), categorie în care pot fi încadrate arcul electric, plasma cuplată inductiv la presiune atmosferică, laserii cu gaz de mare putere.

c). plasme în care densitatea ionică este mult mai mare decât densitatea componentei neutre şi care se numesc *plasme puternic ionizate* ($10^{-2} < \alpha < 1$), cum ar fi de exemplu fulgerul din atmosferă şi modelul lui de laborator, scânteia electrică.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

d). plasme fără componentă neutră (n_n = 0, α = 1) şi care se numesc *plasme total ionizate*, dintre care cel mai edificator exemplu îl reprezintă plasmele de interes termonuclear din capcanele magnetice.

1.3.2 Temperatura

În general, cînd este vorba despre temperatură, suntem obişnuiţi să ne gândim la temperatura definită în sens termodinamic, adică aceea care poate fi măsurată cu traductoarele de temperatură care se bazează pe efectele fizice determinate de variaţia acesteia: dilatarea, variaţia rezistenţei electrice, generarea unei tensiuni electromotoare etc. În cazul stării de plasmă însă, se pot defini mai multe temperaturi, temperaturi asociate diferitelor forme sub care energia absorbită se poate regăsi în plasmă. Aceasta pentru că, dată fiind complexitatea stării de plasmă, energia absorbită de ea poate fi folosită pentru sporirea agitaţiei termice, pentru amplificarea mişcării de vibraţie şi de rotaţie a moleculelor, pentru disocierea acestora în atomii constituenţi, pentru excitarea şi ionizarea atomilor şi moleculelor.

Într-un sistem de particule, la echilibru termodinamic, distribuţia energiei interne între diferitele grade de libertate de translaţie sau interne, distribuţia produselor de disociere şi ionizare ca şi distribuţia spectrală a densităţii de radiaţie sunt guvernate de o singură temperatură, *T*. Acest parametru este denumit *temperatura sistemului*. La o temperatură dată *T*, aceste distribuţii sunt independente de tipul şi viteza de desfăşurare a proceselor prin care are loc schimbul de energie sau prin care se produc disocierile şi ionizările. Distribuţia de echilibru depinde de temperatura şi proprietăţile individuale ale componentelor sistemului şi nu depinde de tipul de interacţiuni dintre ele.

La echilibru termodinamic există o anumită repartizare a valorilor medii ale energiei înmagazinate sub diferite forme, guvernată de *legea echipartiţiei energiei*. Astfel, pentru energia de translaţie valoarea medie a energiei ce revine unei particule pentru un grad de libertate (respectiv mişcării pe una din direcţiile x, y sau z) este $kT/2$. De asemenea, energia cinetică medie asociată mişcării relative a două particule de-a lungul direcţiei ce le uneşte este tot $kT/2$. Această lege de echipartiţie se aplică tuturor formelor de energie care au o variaţie continuă sau cuasicontinuă într-un anumit domeniu de valori.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece ansamblul *plasmă - sursă de energie - mediu înconjurător* nu poate fi considerat un sistem adiabatic, existând o dinamică continuă a absorbţiei energiei de la sursă şi de transfer a ei către mediul înconjurător, în permanenţă are loc un transport de căldură, radiaţie şi chiar de masă (vezi cazul plasmei cuplate inductiv sau altor tipuri de plasmă în care gazul "materie primă" se află într-o curgere continuă). În aceste condiţii, în cazul plasmei, de cele mai multe ori nu se poate vorbi despre o stare de echilibru termodinamic caracterizată de o singură valoare a temperaturii. Totuşi, dacă viteza de desfăşurare a acestor procese de transport este mică în comparaţie cu viteza cu care energia este repartizată local între toate gradele de libertate, se poate accepta şi folosi conceptul de *echilibru termodinamic local* (*Local Thermodynamic Equilibrium*, LTE).

Atingerea stării de echilibru termodinamic pentru toate formele de energie depinde de viteza cu care are loc schimbul de energie în interiorul unui grad de libertate sau între diferite grade de libertate. Energia de translaţie este schimbată mai uşor prin ciocniri între particule cu masă comparabilă, după câteva astfel de procese obţinându-se o distribuţie de tip Maxwell a vitezelor lor. În general, la presiune atmosferică faaaaaaţa de ciocnire este de ordinul 10^9 s^{-1}, timpul de relaxare necesar stabilirii unui echilibru Maxwell fiind de ordinul 10^{-8} - 10^{-9} s. În aceleaşi condiţii, pentru stabilirea distribuţiei de echilibru între gradele de libertate de rotaţie moleculară este însă necesar un timp ceva mai mare (10^{-7} - 10^{-8} s), iar pentru echipartiţia energiei între gradele de libertate de vibraţie este necesar un interval de timp şi mai mare, 1 - 10 μs.

Deoarece energia de vibraţie este schimbată mult mai uşor între molecule decât să fie convertită în energie de translaţie, de regulă, distribuţia pe nivelele vibraţionale se realizează conform unei distribuţii de tip Boltzmann. Prin urmare, datorită schimbului slab al energiei vibraţionale în energie de translaţie, temperatura asociată mişcării de vibraţie poate să difere foarte mult de temperatura asociată mişcării de translaţie care descrie distribuţia Maxwell a vitezelor.

În general, când rata de schimb între energiile de acelaşi fel este mult mai mică decât rata cu care o formă de energie este convertită în altă formă de energie, apare situaţia în care fiecărei forme de energie i se poate asocia un parametru T diferit şi variabil în timp. În această situaţie se vorbeşte despre un echilibru parţial pentru fiecare formă de energie.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Temperatura translaţională sau ***temperatura cinetică*** este asociată energiei cinetice de translaţie a componentelor plasmei, fiecărei componente purtătoare de masă putându-i-se asocia o astfel de temperatură. Aceasta este temperatura definită în sens termodinamic. În urma proceselor de ciocnire elastică, între particulele cu masă apropiată (de acelaşi ordin de mărime) din plasmă are loc o redistribuire a energiei cinetice, astfel încât distribuţia particulelor după viteze se va face conform unei legi de distribuţie Maxwell:

$$\frac{dn}{n}=\left(\frac{m}{2\pi kT_c}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT_c}} 4\pi v^2 dv \qquad (1.3)$$

în care n este numărul de particule cu masa m având viteze cuprinse în domeniul v, v+dv, k este constanta lui Boltzmann iar T_c este temperatura cinetică asociată componentei considerate.

Efectul acestei mişcări se manifestă şi prin lărgirea liniilor spectrale de emisie atomică, ionică sau din benzile moleculare. Această lărgire poartă numele efectului cu acelaşi nume, Doppler, şi prin măsurarea ei se pot determina temperaturile cinetice ale speciilor atomice sau ionice. De obicei, între temperatura cinetică şi lărgirea Doppler, $\Delta\lambda_D$, există relaţia:

$$\Delta\lambda_D \sim T^{1/2} \qquad (1.4)$$

Temperatura de excitare este temperatura asociată energiei folosite de ansamblul de particule pentru a trece din starea fundamentală în stări excitate. Deoarece producerea fenomenului invers, dezexcitarea, are loc cu emiterea de radiaţii electromagnetice caracteristice, temperatura de excitare poate fi pusă în legătură directă cu intensităţiile liniilor de emisie ale speciilor atomice ionice sau moleculare prezente în plasmă. De obicei, fiecărei specii, să spunem atomice, i se poate atribui o temperatură de excitare. Astfel, de exemplu dacă într-o plasmă de argon se introduc atomi de fier, atunci se poate vorbi despre o temperatură de excitare a argonului şi una de excitare a fierului, temperaturi care pot fi calculate din liniile de emisie ale argonului, respectiv ale fierului care se regăsesc în spectrul de emisie al plasmei. Având în vedere faptul că plasmele gazoase pot avea ca "materie" primă atât gaze atomice cât şi gaze moleculare, se poate vorbi despre temperaturi de excitare atomice şi despre temperaturi de excitare moleculare.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Temperatura de excitare atomică (sau ionică) este asociată stărilor excitate ale electronilor în atomii (sau ionii) constituenţi ai plasmei. Ea poate fi determinată din raportul populaţiilor a două nivele energetice m şi n (cu energiile E_m şi E_n şi având ponderile statistice g_m şi g_n), raport exprimat prin legea Boltzmann:

$$\frac{n_m}{n_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{-\frac{E_m - E_n}{kT_{exc}}} \tag{1.5}$$

şi care poate fi pus în relaţie directă cu intensităţile de emisie corespunzătoare tranziţiilor de pe cele două nivele pe nivelul fundamental.

Temperatura de excitare moleculară este asociată cu cele două tipuri suplimentare de excitare în care se poate afla molecula: excitarea moleculei pe nivele de rotaţie şi respectiv pe nivele de vibraţie. De aceea în acest caz se definesc două temperaturi de excitare: *rotaţională* şi *vibraţională*. Temperatura de excitare rotaţională se poate estima din raportul intensităţilor liniilor spectrale aparţinând unei benzi moleculare iar temperatura vibraţională din raportul intensităţilor a două sau mai multor benzi din spectrul de emisie molecular.

Temperatura de ionizare şi disociere este asociată acelei forme de energie care este "folosită" de plasmă pentru disocierea, atomizarea şi ionizarea particulelor ei. Ea se poate determina din ecuaţia lui Saha, ecuaţie ce exprimă de fapt o relaţie între concentraţiile particulelor purtătoare de sarcină electrică în exces şi concentraţia componentei neutre. Pentru a deduce această relaţie, să considerăm un gaz neutru monocomponentă care, primind energie sub o anumită formă, se ionizează. Gazul rezultat este compus din particule neutre, ioni pozitivi şi electroni. Între densităţile acestor componente există relaţiile din Fig.1.1.

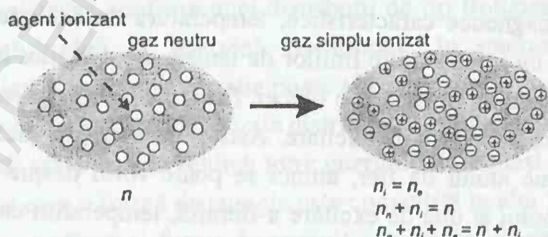


Fig.1.1 – Ionizarea simplă a unui gaz monocomponentă.

Pe lângă procesele de ionizare, în gaz au loc şi procese de recombinare, procese care pot fi asimilate unor reacţii chimice. Aplicând legea acţiunii maselor

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din chimie, lege care spune că *raportul dintre produsul presiunilor parţiale ale produşilor de reacţie* (în cazul de faţă ionii pozitivi şi electronii) *şi produsul presiunilor parţiale ale reactanţilor* (în cazul de faţă doar particulele neutre) *este constant*, se poate scrie relaţia:

$$\frac{p_e p_i}{p_n} = const. \qquad const. = \left(\frac{2\pi m_e}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{5/2} e^{-\frac{eV_i}{kT}} \tag{1.6}$$

în care V_i este potenţialul de ionizare al particulelor neutre.

Presiunile parţiale ale componentelor gazului ionizat sunt: $p_e = n_e kT$, $p_i = n_i kT$ şi $p_n = n_n kT$ iar presiunea totală p este egală cu suma presiunilor parţiale ($p = (n + n_i)kT$). Împărţind cu p^2 numărătorul şi numitorul ecuaţiei (1.6) şi ţinând seama de expresiile presiunilor şi de relaţiile dintre densităţile de particule (Fig.1.1), se obţine ecuaţia:

$$\frac{n_i^2}{n^2 - n_i^2} \cdot p = const. \tag{1.7}$$

Având în vedere că raportul n_i/n reprezintă gradul de ionizare α, ecuaţia care face legătura dintre acesta şi temperatura de ionizare este:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \cdot p = (2\pi m_e)^{3/2} (kT)^{5/2} e^{-\frac{eV_i}{kT}} \tag{1.8}$$

Pe baza relaţiei precedente, cunoscând gradul de ionizare al unei plasme se poate determina temperatura de ionizare a ei.

Temperatura de radiaţie poate fi calculată din punct de vedere formal din formula radiaţiei corpului negru a lui Planck:

$$\rho_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k T_{rad}}} - 1} \tag{1.9}$$

Produsul $\rho_\lambda d\lambda$ reprezintă energia radiaţiei nepolarizate cu lungimea de undă cuprinsă în intervalul λ, $\lambda + d\lambda$ emise normal pe un element de suprafaţă unitar, în unitatea de timp şi unitatea de unghi solid.

În general, atunci când se vorbeşte despre temperatura unei plasme, se face referire la temperatura definită în sens termodinamic, adică la temperatura cinetică. Dar, şi în acest caz, se poate da o singură valoare temperaturii plasmei doar atunci când temperatura electronică este egală cu temperatura ionică (care este şi

temperatura componentei neutre). Această situaţie se întâlneşte în cazul plasmelor astronomice, plasme cu densităţi mari şi presiuni ridicate. O astfel de plasmă se numeşte *izotermă* şi se spune despre ea că se află în stare de *echilibru termodinamic*. Ea este în echilibru termodinamic şi cu mediul înconjurător, energia primită de plasmă fiind egală cu cea radiată de ea iar radiaţia plasmei coincide cu cea a corpului negru. În cazul plasmelor reci obţinute în laborator (plasma coloanei pozitive a unei descărcări luminiscente, de exemplu) temperatura electronică este cu aproximativ două ordine de mărime mai mare decât temperatura ionică. Aceste plasme sunt *neizoterme* şi ele nu se mai află în starea de echilibru termodinamic. Există totuşi situaţii în care, deşi la scară macroscopică plasma este neizotermă, în interiorul unor volume mici din ea să fie îndeplinită condiţia de egalitate a temperaturilor electronică şi respectiv ionică. În acest caz se vorbeşte despre *echilibrul termodinamic local* (LTE).

1.3.3 Lungimea Debye

După cum am arătat, la scară macroscopică plasma este neutră din punct de vedere electric. Dar, datorită mobilităţii mult mai mari a electronilor faţă de cea a ionilor (diferenţă datorată raportului maselor celor două tipuri de particule), din punct de vedere statistic există probabilitatea ca la un moment dat mai mulţi electroni dintr-un volum dat să-l părăsească, acesta rămânând cu un exces de sarcină pozitivă. Această sarcină pozitivă va genera un câmp electric care va determina electronii să revină în volumul dat, astfel încât neutralitatea locală a plasmei să fie refăcută. Acest câmp electric care are mereu grijă de neutralitatea plasmei se numeşte ***câmp electric restaurator*** şi, datorită faptului că pe durate de timp foarte scurte, la scară microscopică sunt posibile abateri de la neutralitate, se vorbeşte despre ***cuasineutralitatea plasmei***.

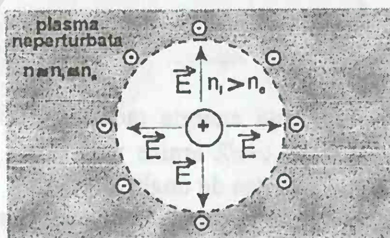


Fig.1.2 - Câmpul electric restaurator.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru a vedea care este expresia câmpului electric restaurator şi cât de intens este el, să presupunem că la un moment dat, o parte din electroni au părăsit un volum sferic cu raza r, astfel încât, în volumul respectiv, densitatea n_i de ioni pozitivi este mai mare decât densitatea n_e de electroni (Fig.1.2). Considerând omogenă distribuţia sarcinilor în exces atunci, intensitatea câmpului electric generat de excesul de sarcină pozitivă în locurile în care se află electronii (pe suprafaţa sferei imaginare) va fi:

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{Q}{r^2} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o}\frac{\frac{4\pi r^3}{3}e\Delta n}{r^2} = \frac{enr}{3\varepsilon_o}\frac{\Delta n}{n} \qquad (1.10)$$

în care $\Delta n = n_i - n_e$, iar n este densitatea plasmei neperturbate, simplu ionizată. Pentru a putea aprecia cât de mare este intensitatea câmpului electric restaurator, să presupunem o plasmă cu densitatea de 10^{22} m^{-3}, în care s-a creat o abatere relativă de la neutralitate de 0,5 % într-un volum sferic cu raza de 1 mm. Intensitatea câmpului electric care ia naştere este de ordinul 10^8 V/m, valoare care nu înseamnă prea mult dacă nu precizăm şi faptul că, sub acţiunea acestui câmp, unui electron îi trebuie doar $6 \cdot 10^{-12}$ secunde pentru a reveni în centrul sferei.

Distanţa maximă la care se poate îndepărta un electron de la poziţia sa iniţială împotriva câmpului electric restaurator este funcţie de energia cinetică iniţială a lui, deci de temperatura cinetică a electronilor. Această distanţă se numeşte ***lungime Debye*** şi ea reprezintă dimensiunea liniară a domeniului din plasmă în care neutralitatea nu mai este sigură.

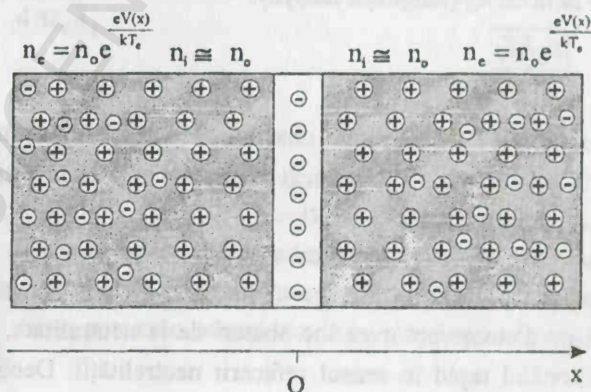


Fig.1.3 - Plasmă perturbată pe direcţia Ox.

Pentru a-i stabili expresia, considerăm un strat de plasmă cu densitatea n_o în care se introduce un strat de sarcină negativă, plan şi infinit. Stratul de sarcină fiind considerat infinit, efectele introducerii lui în plasmă se vor face simţite doar pe o direcţie perpendiculară pe el (direcţia Ox, Fig.1.3). Rezultatul acestei perturbaţii va fi redistribuirea sarcinilor în plasmă. Considerând că energia potenţială de interacţiune electrostatică este mult mai mică decât energia termică ($eV << kT$) şi aplicând statistica Boltzmann, densitatea de electroni va fi dată de relaţia:

$$n_e(x) = n_o e^{\frac{eV(x)}{kT_e}} \cong n_o\left(1 + \frac{eV(x)}{kT_e}\right) \qquad (1.11)$$

Deoarece inerţia electronilor este mult mai mică decât cea a ionilor, electronii vor răspunde la perturbaţie mult mai rapid decât ionii pozitivi, astfel încât se poate considera că $n_i \cong n_o$. Scriind ecuaţia lui Poisson, $d^2V(x)/dx^2 = -\rho/\varepsilon_o$ şi folosindu-ne de precizările precedente, obţinem:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{e(n_i - n_e)}{\varepsilon_o} \cong \frac{n_e e^2}{\varepsilon_o kT_e} V(x) \qquad (1.12)$$

Rezolvarea ecuaţiei de mai sus ne conduce la soluţia:

$$V(x) = V_o \cdot e^{-\frac{x}{\sqrt{\frac{\varepsilon_o kT_e}{n_o e^2}}}} \qquad (1.13)$$

în care V_o este potenţialul electric al stratului perturbator în absenţa plasmei. Se poate observa că radicalul de la exponent are dimensiunile unei lungimi şi această mărime o vom nota cu λ_D (lungimea Debye):

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_o kT_e}{n_o e^2}} \qquad (1.14)$$

Din expresia (1.13) se poate observa că potenţialul stratului perturbator scade mai rapid în prezenţa plasmei decât în absenţa ei şi că la o distanţă $x = \lambda_D$ el este deja de e ori mai mic decât la $x = 0$.

Se poate concluziona că efectul sarcinii perturbatoare se face simţit doar pe distanţe care au ordinul de mărime al lungimii Debye. Aceasta înseamnă că doar pe astfel de distanţe pot avea loc abateri de la neutralitate, câmpul electric restaurator acţionând rapid în sensul refacerii neutralităţii. Deoarece la distanţe

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mai mari decât lungimea Debye efectul cîmpului electric al sarcinii perturbatoare este neglijabil, lungimea Debye se mai numeşte şi *lungime de ecranare.*

Alte mărimi caracteristice pentru plasmă legate direct de lungimea Debye sunt ***volumul Debye, V_D*** (volumul unei sfere cu raza egală cu lungimea Debye):

$$V_D = \frac{4\pi}{3}\lambda_D^3 \qquad (1.15)$$

şi ***numărul lui Debye, N_D*** (numărul de electroni din sfera Debye):

$$N_D = \frac{4\pi}{3}\lambda_D^3 n_e \qquad (1.16)$$

Deoarece în interiorul volumului Debye pot apare abateri de la neutralitate, *pentru ca un gaz ionizat să satisfacă condiţia de neutralitate la scară macroscopică (condiţia de plasmă) este necesar ca volumul său să fie mult mai mare decât volumul Debye.*

1.3.4 Lungimea Landau

În cazul stării de plasmă provenite dintr-un mediu gazos se pune aceeaşi întrebare ca şi în cazul gazelor neionizate: *în ce condiţii i se poate aplica modelul gazului ideal din termodinamică?* La această întrebare se poate răspunde după introducerea unui nou parametru, ***lungimea Landau***, parametru care se defineşte ca fiind distanţa medie dintre purtătorii de sarcină la care energia cinetică a electronilor este egală cu energia potenţială de interacţiune dintre ei şi ionii pozitivi:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o\lambda_L} \qquad (1.17)$$

de unde:

$$\lambda_L = \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_o kT} \qquad (1.18)$$

Se ştie că, pentru ca un gaz să poată fi considerat ideal, una din condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească este ca energia potenţială de interacţiune dintre particule să fie mult mai mică decât energia cinetică medie a lor. Dacă se notează cu *d* distanţa medie dintre particule, atunci condiţia precedentă se poate scrie:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{e^2}{6\pi\varepsilon_o\lambda_L} >> \frac{e^2}{6\pi\varepsilon_o d} \qquad (1.19)$$

În final, *condiţia de idealitate a plasmei* poate fi scrisă ca:

$$\lambda_L << d \qquad (1.20)$$

Lungimea Debye a fost introdusă ca o mărime legată de echilibrul static al plasmei. Dar, în plasmă, pe lângă interacţiunile binare de tip coulombian de rază scurtă (electron - electron, electron - ion şi ion - ion) trebuie luate în considerare şi interacţiunile unei particule purtătoare de sarcină netă cu toate celelalte particule din volumul plasmei, în acest caz vorbindu-se de *interacţiuni colective* şi deci de o *plasmă colectivă*. Pentru ca o plasmă să fie colectivă este necesar ca distanţa medie dintre particule să fie mult mai mică decât lungimea de ecranare, ceea ce revine la a afirma că numărul de particule din interiorul sferei Debye trebuie să fie mult mai mare decât unu:

$$N_D >> 1 \qquad (1.21)$$

Având în vedere relaţiile (1.20) şi (1.21), pentru ca *o plasmă ideală să fie şi colectivă* este necesară îndeplinirea simultană a condiţiilor:

$$\lambda_L << d << \lambda_D \qquad (1.22)$$

1.3.5 Frecvenţa de plasmă

Pe lângă răspunsul spaţial, o plasmă colectivă poate avea şi un răspuns temporal la perturbaţiile care se produc în ea, răspuns datorat în primul rând particulelor cu mobilitate mai mare, adică electronilor. Ca răspuns la o perturbaţie aceştia pot oscila în jurul poziţiei lor de echilibru dând naştere la aşa-numitele *oscilaţii colective (oscilaţii de plasmă)*, oscilaţii care se pot propaga în volumul plasmei calde sub formă de *unde în plasmă.* Frecvenţa oscilaţiilor de plasmă se numeşte *frecvenţă de plasmă*, şi este unul din parametrii importanţi ai acestei stări.

Pentru a exprima cantitativ acest parametru se poate considera un model simplificat unidimensional al unui electron din plasmă asupra căruia, la distanţa x faţă de poziţia de echilibru, acţionează forţa de revenire datorată câmpului electric restaurator dat de relaţia (1.11):

BOOKS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$F = -\frac{n_e e^2}{\varepsilon_o} x \quad (1.23)$$

Ea este o forţă de tip elastic caracterizată de constanta de elasticitate $k_e = n_e e^2/\varepsilon_o$, şi frecvenţa unghiulară de oscilaţie $\omega_p = (k_e/m_e)^{1/2}$. Această frecvenţă poate fi asociată şi unui grup de electroni care sunt îndepărtaţi simultan de la poziţia de echilibru şi ea este cunoscută sub denumirea de ***frecvenţă de plasmă***:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_o m_e}} \quad (1.24)$$

Frecvenţa de plasmă este un parametru important nu numai din punct de vedere al oscilaţiilor libere ale acesteia, ci şi din punct de vedere al răspunsului ei la perturbaţii exterioare, cum ar fi de exemplu comportarea plasmei faţă de o undă electromagnetică incidentă pe suprafaţa ei. Comportarea plasmei în această situaţie este determinată de permitivitatea ei electrică. Pentru a o exprima sub formă analitică, se poate considera o oscilaţie electrică armonică de forma $E_x = E_{ox}e^{i\omega t}$, incidentă pe suprafaţa plasmei în direcţia Ox. Ecuaţia de mişcare a unui electron sub acţiunea acestui câmp va fi:

$$m_e \frac{d^2x}{dt^2} = -eE_x \quad (1.25)$$

Integrând de două ori această ecuaţie diferenţială, se obţine expresia deplasării x a electronului, deplasare căreia i se poate asocia un moment dipolar $p = -ex$, dat de expresia:

$$p = -\frac{e^2}{m_e \omega^2} E_x \quad (1.26)$$

Suma tuturor momentelor dipolare din unitatea de volum se defineşte ca fiind polarizarea plasmei, P:

$$P = -\frac{n_e e^2}{m_e \omega^2} E_x \quad (1.27)$$

Dacă plasma este presupusă izotropă, atunci permitivitatea electrică relativă a ei este:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_o E_x + P}{\varepsilon_o E_x} \tag{1.28}$$

Înlocuind în relaţia precedentă expresia polarizării dată de relaţia (1.27) şi ţinând seama de expresia frecvenţei de plasmă (1.24), se obţine pentru permitivitatea relativă a plasmei o funcţie de frecvenţa oscilaţiei incidente:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \tag{1.29}$$

Reprezentarea grafică a acestei funcţii este cea din Fig.1.4.

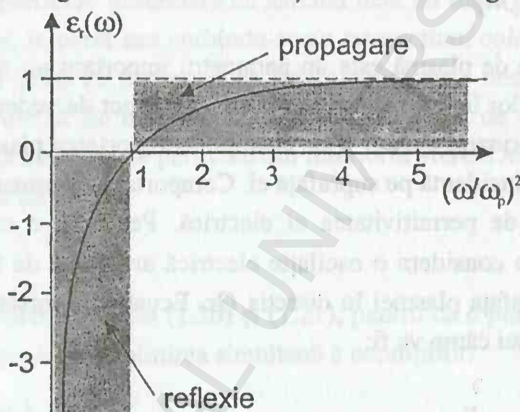


Fig.1.4 - Comportarea plasmei în funcţie de frecvenţa radiaţiei incidente.

Se poate observa că, în funcţie de raportul dintre frecvenţa radiaţiei incidente şi frecvenţa plasmei, permitivitatea electrică relativă poate lua atât valori negative cât şi valori pozitive. Astfel, dacă frecvenţa radiaţiei incidente este mai mică decât frecvenţa de plasmă permitivitatea relativă a plasmei este negativă, ceea ce în termeni fizici se traduce prin aceea că plasma nu permite trecerea radiaţiei prin ea. Radiaţia este parţial reflectată, restul fiind absorbită de către plasmă. Perturbaţia exterioară este dominată de oscilaţiile propri ale plasmei care acţionează în sensul menţinerii cuasineutralităţii deoarece câmpul exterior are tendinţa de a separa sarcinile electrice. Pentru frecvenţe ale radiaţiei incidente mai mari decât frecvenţa plasmei aceasta din urmă devine transparentă pentru perturbaţie care, deşi atenuată, va putea traversa plasma. Astfel, se poate afirma că frecvenţa de plasmă reprezintă frecvenţa de prag sub care nici o perturbaţie electrică exterioară nu se va putea propaga prin plasmă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.3.6 Frecvenţa Larmor. Magnetizarea plasmei

În general, pentru confinarea, stabilizarea şi încălzirea plasmei se folosesc diferite configuraţii de câmpuri magnetice. Unul dintre parametrii plasmei legat direct de câmpul magnetic este ***frecvenţa ciclotronică*** sau ***frecvenţa Larmor***, consecinţă a acţiunii forţei Lorentz asupra purtătorilor de sarcină electrică aflaţi în mişcare.

Să presupunem că un electron intră cu viteza $\vec{v}_o$ într-un câmp magnetic omogen cu inducţia $\vec{B}_o$, orientat în lungul axei Oz (Fig.1.5).

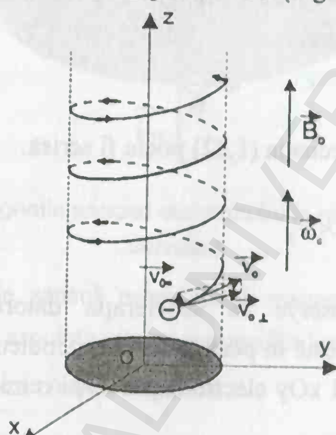


Fig.1.5 – Mişcarea electronului în câmp magnetic constant.

Ecuaţia de mişcare a electronului este:

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = -e(\vec{v} \times \vec{B}_o) \qquad (1.29)$$

Viteza electronului poate fi descompusă în două componente, o componentă paralelă cu inducţia magnetică, $\vec{v}_=$ şi o componentă perpendiculară pe aceasta, $\vec{v}_\perp$, astfel încât:

$$\vec{v} = \vec{v}_= + \vec{v}_\perp \qquad (1.30)$$

Astfel, ecuaţia (1.29) poate fi proiectată pe cele două direcţii obţinându-se două ecuaţii vectoriale:

$$m_e \frac{d\vec{v}_=}{dt} = -e(\vec{v}_= \times \vec{B}_o) \quad (1.31)$$

$$m_e \frac{d\vec{v}_\perp}{dt} = -e(\vec{v}_\perp \times \vec{B}_o) \quad (1.32)$$

Deoarece $\vec{v}_= \times \vec{B}_o = 0$, din ecuaţia (1.31) se poate observa că viteza electronului în direcţia paralelă cu câmpul magnetic este constantă (acceleraţia în această direcţie este nulă), deci în lungul axei Oz electronul va avea o mişcare rectilinie uniformă cu viteza:

$$\vec{v}_= = \vec{v}_o \quad (1.33)$$

Pe de altă parte, ecuaţia (1.32) poate fi scrisă:

$$\frac{d\vec{v}_\perp}{dt} = \vec{a}_c = \frac{e\vec{B}_o}{m_e} \times \vec{v}_\perp \quad (1.34)$$

din care se poate observa că acceleraţia datorată variaţiei componentei perpendiculare a vitezei este în permanenţă perpendiculară pe aceasta, adică, într-un plan paralel cu planul xOy electronul va avea o mişcare circulară uniformă cu viteza unghiulară:

$$\vec{\omega}_c = \frac{e\vec{B}_o}{m_e} \quad (1.35)$$

şi cu viteza liniară constantă în modul, $v_\perp = v_{o\perp}$. Frecvenţa corespunzătoare vitezei unghiulare cu care particula încărcată se roteşte în câmpul magnetic se numeşte ***frecvenţă Larmor***. Prin integrarea ecuaţiei (1.34) se obţine expresia razei de giraţie a traiectoriei:

$$r_c = \frac{m v_{o\perp}}{eB_o} \quad (1.36)$$

Rezultatul compunerii celor două mişcări, rectilinie respectiv circulară, va fi o mişcare de precesie cu avansare în lungul axei Oz. Acestei precesii i se poate asocia un moment magnetic $\vec{\mu}_m$ datorat curentului electric generat de mişcarea electronului, curent a cărui intensitate este dată de expresia:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$I = \frac{\omega_c}{2\pi} e = \frac{e^2 B_o}{2\pi m_e} \tag{1.37}$$

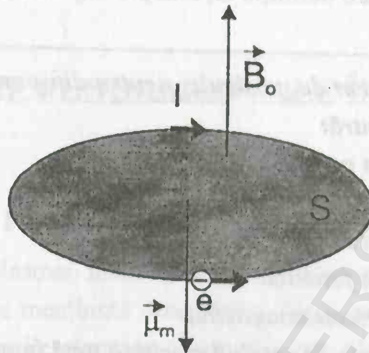


Fig.1.6 - Momentul magnetic asociat electronului în mişcare în câmp magnetic constant.

Ţinând seama de sensul momentului magnetic indus (Fig.1.6) şi de expresia energiei cinetice asociate vitezei perpendiculare pe câmp, $W_\perp = m v_{o\perp}^2 / 2$, pentru momentul magnetic se obţine expresia:

$$\vec{\mu}_m = -\frac{W_\perp}{B_o^2} \vec{B}_o \tag{1.38}$$

Magnetizarea plasmei se defineşte ca fiind momentul magnetic al unităţii de volum:

$$\vec{M} = n_e \vec{\mu}_m = -n_e \frac{W_\perp}{B_o^2} \vec{B}_o \tag{1.39}$$

Deoarece vectorii magnetizare şi inducţie magnetică sunt antiparaleli se poate afirma că *plasma are proprietăţi diamagnetice.*

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.4 Definiţia plasmei

După ce am trecut în revistă principalele caracteristici şi parametri ai stării de plasmă putem avansa o definiţie ei, fără pretenţia de a fi cea mai completă:

Plasma este un sistem de particule, neutru din punct de vedere electric, în constituţia căruia intră:

- componenta neutră

- componenta electronică

- componenta ionică

- componenta fotonică

- câmpurile electromagnetice

particulele purtătoare de sarcină electrică netă interacţionând între ele prin forţe de tip coulombian şi al cărui volum este mult mai mare decât volumul Debye.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. E. BĂDĂRĂU şi I.I. POPESCU, *"Gaze ionizate. Descărcări electrice"*. Ed. Tehn. Bucureşti 1965.
2. Ch. PECKEL-WIMEL, *"Introduction a la spectroscopie des plasmas"*. Gordon and Breach, Paris - Londres - New-York 1967.
3. G. BRĂTESCU, *"Fizica plasmei"*. Ed. Did. Pedag., Bucureşti 1970.
4. Gh. BRĂTESCU şi E. TOADER, *"Metode experimentale in fizica plasmei"*. Universitatea Bucureşti, 1973.
5. N.A. KRALL şi A.V. TRIVELPIECE, *"Principles of Plasma Physics"*. Mc Graw - Hill Book Comp., Inc. New York - London 1973.
6. I.I. POPESCU, I. IOVA şi E. TOADER, *"Fizica plasmei şi aplicaţii"*. Ed. Ştiinţ. Encicl., Bucureşti 1981.
7. I.I. POPESCU şi E.TOADER, *"Cinetica şi dinamica plasmei"*. Ed. Stiinţ. Encicl., Bucureşti 1983.
8. L. DĂSCĂLESCU, *"An Introduction to Ionized Gases. Theory and Applications"*. Toyohashi University of Technology, 1993.
9. R.L. BOXMAN, P.J. MARTIN and D.M. SANDERS, "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology". Noyes Publications, 1995.
10. Gh. POPA şi L. SÎRGHI, *"Bazele fizicii plasmei"*. Ed. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, 2000.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul II

PROCESE FUNDAMENTALE ÎN PLASMĂ

2.1 Tipuri de procese fundamentale

Constituenţii plasmei interacţionează permanent atât între ei cât şi cu electrozii între care este menţinută descărcarea (dacă aceştia se află în incinta de descărcare) şi cu câmpurile electrice, magnetice sau electromagnetice exterioare. Principalele procese elementare de interacţiune care se pot manifesta într-o plasmă sunt sintetizate în tabloul următor:

Procese fundamentale în plasmă
- de volum
  - ciocniri elastice - $\Delta E = 0$
  - ciocniri neelastice
    - directe - $\Delta E > 0$
    - inverse - $\Delta E < 0$
- de suprafaţă
- interacţii cu câmpurile electrice şi magnetice prezente în plasmă

Cu ΔE s-a notat ***variaţia energiei interne totale*** a partenerilor de interacţiune. În cazul ciocnirilor perfect elastice ea este nulă. În cazul ciocnirilor neelastice directe energia internă a cel puţin unuia dintre partenerii de interacţiune creşte (de exemplu excitarea unui atom sau molecule în urma ciocnirii cu un electron rapid), iar în cazul ciocnirilor neelastice inverse aceasta se micşorează (este cazul dezexcitării neradiative în urma ciocnirii unui atom aflat în stare excitată cu un electron).

Procesele elastice determină în primul rând proprietăţile macroscopice ale gazului ionizat, aşa-numitele proprietăţi de transport, cum ar fi conductibilitatea electrică şi termică sau difuzia şi ele pot fi descrise cu mijloacele puse la dipoziţie de mecanica clasică. Procesele neelastice pot conduce la crearea sau anihilarea de purtători de sarcină netă (electroni, ioni pozitivi sau negativi), ele fiind principalele

BOLYAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

"responsabile" ale mecanismelor de generare şi întreţinere a plasmei şi sunt guvernate de legile mecanicii cuantice.

Interacţiunile dintre constituenţii plasmei pot fi cu rază scurtă de acţiune, de obicei ***interacţiuni binare***, probabilitatea apariţiei unui al treilea partener de interacţie fiind foarte mică pe distanţe mici şi cu rază lungă de acţiune, aşa-numitele ***interacţiuni colective*** în care fiecare constituent al plasmei interacţionează cu toţi (sau aproape cu toţi) ceilalţi constituenţi. Interacţiunile binare pot fi tratate cu ajutorul teoriei clasice a ciocnirilor folosind conceptele de secţiune eficace de ciocnire, drum liber mediu, frecvenţă de ciocnire sau timp de interacţie. În acest caz comportarea plasmei poate fi descrisă introducând noţiunea de particulă medie şi analizându-i comportarea într-un context dat. În cazul interacţiunilor colective, cum ar fi de exemplu cele de tip coulombian, conceptul de ciocnire practic nu mai are sens, plasma este tratată în ansamblul ei ca un fluid conductor cu toate proprietăţile care decurg din noţiunea de fluid, la care se adaugă şi cele care decurg din conductibilitatea sa electrică.

2.2 Procese elementare de volum

2.2.1 Ciocniri elastice

Este cunoscut faptul că dacă un fascicul de particule cu densitatea N_o este incident pe un gaz "ţintă" cu densitatea n atunci, după traversarea unui strat cu grosimea x, în urma proceselor de ciocnire elastică dintre particulele fasciculului incident şi atomii gazului ţintă, densitatea fasciculului incident va fi dată de expresia:

$$N(x) = N_o e^{-\sigma n x} \qquad (2.1)$$

în care σ este o mărime caracteristică procesului de interacţie numită secţiune *eficace de ciocnire*. Dacă se notează cu λ *drumul liber* mediu prin gazul ţintă al unei particule incidente, atunci între acesta şi secţiunea eficace de ciocnire există relaţia:

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n} \qquad (2.2)$$

Ciocnirea electron-particulă neutră este caracterizată de o secţiune eficace de ciocnire egală cu aria suprafeţei unui cerc cu raza egală cu suma razelor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

electronului şi neutrului, considerând că electronul interacţionează cu particula neutră numai la contactul lor fizic:

$$\sigma_{en} = \pi (r_e + r_n)^2 \cong \pi r_n^2 \qquad (2.3)$$

Aproximaţia din relaţia precedentă se poate face datorită razei mult mai mari a particulei neutre în comparaţie cu raza electronului. Dacă timpul mediu dintre două ciocniri este τ, atunci, ţinându-se seama de relaţiile (2.2) şi (2.3), frecvenţa de ciocnire electron-particulă neutră va fi dată de expresia:

$$\nu_{en} = \frac{1}{\tau} = \pi r_n^2 n_n < \mathrm{v}_e > \qquad (2.4)$$

în care n_n este densitatea particulelor neutre şi $< \mathrm{v}_e >$ este viteza medie a electronilor. Aceasta din urmă poate fi exprimată în funcţie de temperatura cinetică a electronilor, T_e:

$$< \mathrm{v}_e > = \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}} \qquad (2.5)$$

astfel că pentru frecvenţa de ciocnire electron-neutru se obţine expresia finală:

$$\nu_{en} = \pi r_n^2 n_n \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}} \qquad (2.6)$$

Pentru a ne forma o imagine mai concretă despre ordinul de mărime al frecvenţei de ciocnire dintre electroni şi particulele neutre să considerăm o plasmă mediu ionizată la presiune atmosferică şi cu temperatura de 2500 K. Admiţând că raza şi densitatea particulelor neutre sunt de ordinul 10^{-10} m, respectiv 10^{24} m^{-3} şi înlocuind aceste valori împreună cu valorile constantelor în relaţia (2.6), se obţine pentru frecvenţa de ciocnire o valoare de ordinul 10^{10} s^{-1}. În unităţi de frecvenţă aceasta înseamnă 10 GHz, valoare importantă din punctul de vedere al plasmelor întreţinute în câmpuri electromagnetice de radiofrecvenţă şi microunde, lucru pe care-l vom înţelege mai bine în capitolul următor.

În cazul ***ciocnirii electron-ion***, deşi raza ionului este aproximativ egală cu raza particulei neutre din care provine, secţiunea eficace de ciocnire este mai mare decât cea din cazul ciocnirii electron – particulă neutră pentru că interacţiunea lor

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

începe să se manifeste de la o distanță mai mare, prin intermediul forțelor coulombiene. De aceea, în tratarea acestui proces de interacțiune, ionul pozitiv poate fi înlocuit cu o particulă cu raza fictivă egală cu lungimea Landau λ_L, distanță la care energia de agitație termică este egală cu energia potențială de interacțiune electrostatică. Aplicând același raționament ca și în cazul ciocnirii electron-particulă neutră și ținând seama de expresia lungimii Landau (1.14), se obține pentru frecvența de ciocnire electron - ion relația:

$$\nu_{ei} = \pi \left(\frac{e^2}{6\pi\varepsilon_o kT_e} \right)^2 n_i \sqrt{\frac{3kT_e}{m_e}} \tag{2.7}$$

în care n_i este densitatea de ioni pozitivi din plasmă. Dacă gradul de ionizare al plasmei considerate anterior este de 10^{-4} ($n_i \approx 10^{20}$ m^{-3}) atunci frecvența de ciocnire conform relației precedente este de ordinul 10^9 s^{-1}, adică cu aproximativ un ordin de mărime mai mică decât frecvența de ciocnire electron - neutru.

2.2.2 Ciocniri neelastice

La procesele neelastice de interacțiune care au loc în plasmă participă toate particulele componente ale plasmei:

- electroni lenți și rapizi: e, $\overline{e}$;
- atomi și molecule în stare fundamentală sau în stare excitată: A, A^*, M, M^*. Datorită faptului că moleculele au pe lângă gradele de libertate de translație și grade de libertate de rotație și vibrație, ele pot fi excitate și pe nivele energetice corespunzătoare acestor stări.
- ioni pozitivi sau negativi, simplu sau multiplu ionizați: A^+, A^{++}, A^-, A^{--}
- molecule ionizate: M^+, M^-

2.2.2.1 Procese de excitare și dezexcitare

Pentru înțelegerea mai ușoară a ceea ce înseamnă un proces de excitare sau dezexcitare a unui atom în Fig.2.1 este prezentată o diagramă simplificată a funcției de potențial și a nivelelor energetice dintr-un atom.

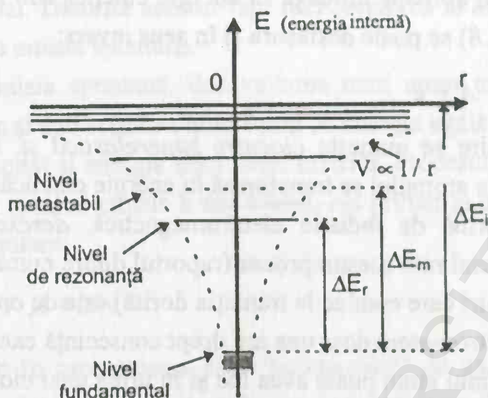


Fig.2.1 - Nivele energetice în atom.

Există trei tipuri de nivele energetice:

a) *nivelul fundamental*, corespunzător stării energetice celei mai coborâte în care poate exista atomul;

b) *nivelele excitate* așa-zis normale corespunzătoare unor stări energetice superioare ale atomului, stări în care poate ajunge în urma absorbției de energie din exterior ca urmare a unui proces dat. Atomul poate rămâne într-o astfel de stare un interval de timp de ordinul 10^{-7} - 10^{-8} s după care revine în starea fundamentală emițând un foton cu energia egală cu diferența energetică a nivelelor între care are loc tranziția. Acest fenomen se numește *emisie spontană*. Nivelul excitat cel mai apropiat de nivelul fundamental se numește *nivel de rezonanță*;

c) *nivele metastabile* corespunzătoare unor stări excitate care au un timp de viață mult mai lung decât al nivelelor excitate normale, timp cuprins între 10^{-4} s și câteva secunde.

Excitarea cu electroni are loc conform reacției:



$$A + \vec{e} \longrightarrow A^* + e \qquad (2.8)$$

în care o parte energia cinetică a electronului rapid este cedată unui electron din atom, acesta din urmă trecând din starea fundamentală în stare excitată. Datorită faptului că masa electronului este mult mai mică decât masa atomului, electronul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

poate ceda atomului aproape întreaga sa energie cinetică sub formă de energie de excitare. Reacţia (2.8) se poate desfăşura şi în sens invers:



$$A^* + e \rightarrow A + \vec{e} \qquad (2.9)$$

Acest tip de ciocnire se numeşte *ciocnire superelastică* şi, datorită faptului că energia de excitare a atomului se transformă în energie cinetică a electronului şi nu este emisă sub formă de radiaţie electromagnetică, *dezexcitarea* se numeşte *neradiativă.* În general rata acestui proces (raportul dintre numărul total de ciocniri şi numărul de ciocniri care conduc la tranziţia dorită) este de ordinul 10^{-2}, adică din 100 de ciocniri electron-atom doar una are drept consecinţă excitarea atomului.

Excitarea unui atom poate avea loc şi în urma unei ciocniri ***cu o particulă grea*** (atom sau ion) conform uneia dintre reacţiile următoare:



$$A + \vec{B} \rightarrow \begin{cases} A^* + B \\ A + B^* \\ A^* + B^* \end{cases} \qquad (2.10)$$



$$A + \vec{B}^+ \rightarrow A^* + B^+ \qquad (2.11)$$

Datorită maselor lor mult mai mari decât cea a electronilor, atomii şi ionii sunt mai puţin mobili, au viteze mai mici şi, în consecinţă, procesele descrise de reacţiile precedente au loc cu o rată mult mai mică decât procesele de excitare cu electroni.

Fotoexcitarea este procesul prin care un foton având o energie egală cu energia de excitare pe un nivel normal a atomului este absorbit de către acesta, atomul trecând din starea fundamentală în starea excitată. Procesul are loc conform reacţiei:



$$A + h\nu \rightarrow A^* \qquad (2.12)$$

Atomul poate exista în această stare aproximativ 10^{-7} - 10^{-8} s după care revine în starea fundamentală spontan prin emisia unei cuante luminoase:



$$A^* \rightarrow A + h\nu \qquad (2.13)$$

Trebuie menţionat faptul că prin fotoexcitare nu este posibilă excitarea atomului pe un nivel metastabil. Excitarea din starea fundamentală pe nivele metastabile poate fi realizată prin alte procese, cum ar fi de exemplu bombardarea cu un fasci–

BOLYAI SOCIETY UNIVERSITY LIBRARY

cul de electroni rapizi. Datorită acestui fapt nici revenirea în starea fundamentală nu se poate face prin emisie spontană.

Pe lângă emisia spontană, dezexcitarea unui atom excitat pe un nivel normal se poate face şi sub acţiunea unui foton cu energia egală cu diferenţa dintre energia nivelului excitat şi energia unui nivel inferior. Procesul se numeşte *emisie stimulată*, având ca rezultat emisia a doi fotoni, cel primar şi cel rezultat în urma procesului de dezexcitare:

$$A^* + h\nu \rightarrow A + 2h\nu \quad (2.14)$$

În condiţiile în care plasma este "bombardată" de un fascicul intens de electroni sau fotoni, datorită faptului că frecvenţa de ciocnire dintre particule este mare, pot avea loc *procese de excitare cumulative* (în trepte). În aceste procese, dacă un atom deja excitat interacţionează cu un foton sau un electron din fasciculul incident, el poate fi excitat pe un nivel superior sau poate fi chiar ionizat.

În câmpuri electromagnetice intense şi foarte bine focalizate (îndeosebi radiaţii laser) este posibilă excitarea atomului chiar dacă anergia fotonilor este mai mică decât energia necesară tranziţiei cu condiţia ca diferenţa energiilor nivelelor energetice între care are loc excitarea sa fie un număr întreg de energii fotonice:

$$A + nh\nu \rightarrow A^* \quad (2.15)$$

Procesul se numeşte *excitare prin absorbţie multifotonică*.

În sistemele cu mai multe tipuri de atomi poate avea loc ***transferul de excitare***. Presupunând un amestec binar de atomi de tip A şi B, dacă de exemplu o parte din atomii de tip A sunt excitaţi, atunci, în urma interacţiunii lor cu atomi de tip B ei pot trece în starea fundamentală transferând energia eliberată atomilor de tip B care vor trece într-o stare excitată. Dacă energia eliberată de atomii de tip A este mai mare decât energia de excitare a atomilor de tip B atunci diferenţa celor două energii se va regăsi sub formă de energia cinetică a partenerilor de interacţiune. În caz contrar, diferenţa de energie necesară excitării atomilor de tip B va fi "împrumutată" de la energiile cinetice ale partenerilor de interacţiune. În cazul particular în care un atom excitat de tip A interacţionează cu un atom în starea fundamentală tot de tip A, procesul se numeşte *transfer rezonant de excitare*. Cu aceste precizări, reacţia generală care descrie transferul de excitare poate fi scrisă sub forma:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



$$A^* + B \rightarrow A + B^* + \Delta E \tag{2.16}$$

în care $\Delta E = \Delta E_{excA} - \Delta E_{excB}$.

O aplicație clasică a transferului de excitare este cea a laserilor cu gaz. În Fig.2.2 este exemplificat cazul laserului cu heliu-neon. Atomii de heliu sunt excitați pe nivele metastabile prin "bombardarea" gazului cu un fascicul de electroni rapizi. Deoarece nivelele metastabile ale heliului sunt foarte apropiate de nivelele normale 2s și 3s ale neonului are loc transferul de excitare He - Ne, proces în urma căruia se realizează inversiunea de populație în atomii de Ne, care este una dintre condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un mediu pentru a fi activ laser. În urma proceselor de emisie spontană și stimulată atomii de heliu se dezexcită rezultând radiațiile laser prezentate în figură.

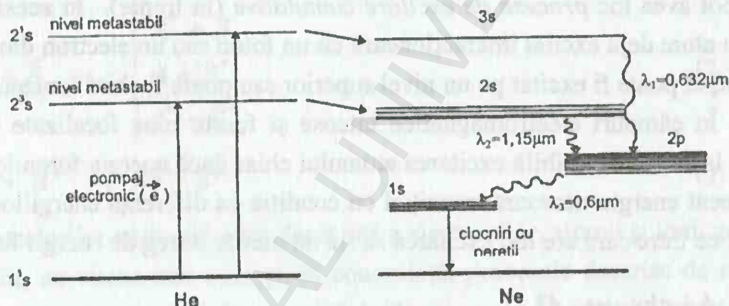
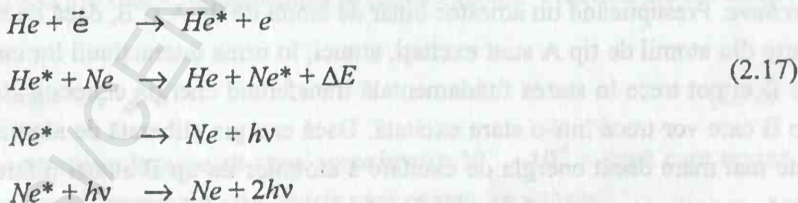


Fig.2.2 - Aplicație a transferului de excitare - laserul cu He-Ne.

Toate aceste procese sunt sintetizate în următorul ansamblu de reacții:



$$\begin{aligned} He + \vec{e} &\rightarrow He^* + e \\ He^* + Ne &\rightarrow He + Ne^* + \Delta E \\ Ne^* &\rightarrow Ne + h\nu \\ Ne^* + h\nu &\rightarrow Ne + 2h\nu \end{aligned} \tag{2.17}$$

2.2.2.2 Procese de ionizare și recombinare

Dacă un fascicul de electroni intră într-un gaz atunci, pe lângă împrăștierea electronilor datorată ciocnirilor elastice (proces determinat de secțiunea eficace de ciocnire), poate avea loc și ionizarea atomilor (sau moleculelor) gazului.

Ionizarea este procesul prin care un electron de pe o stare legată a unui atom primeşte energie suficientă pentru a părăsi atomul, trecând în spectrul energetic continuu pe o stare nelegată cu energie pozitivă. Dacă din atom este scos un singur electron atunci ionizarea este simplă iar dacă sunt scoşi doi sau mai mulţi electroni atunci ionizarea este multiplă. În continuare vom trece în revistă principalele procese care pot conduce la ionizarea unui gaz, cu precizarea că aceste procese sunt "responsabile" de trecerea unui ansamblu de particule din starea normală de gaz în starea de plasmă.

Din totalitatea proceselor de ionizare cel mai important din punctul de vedere al stării de plasmă este ***ionizarea cu electroni***. Dacă un electron liber are o energie cinetică mai mare decât energia de ionizare (ΔE_i) a unui atom, atunci este posibilă o reacţie de ionizare de tipul:



$$A+\vec{e}\ \rightarrow\ \overset{+}{A}+e+e \qquad (2.18)$$

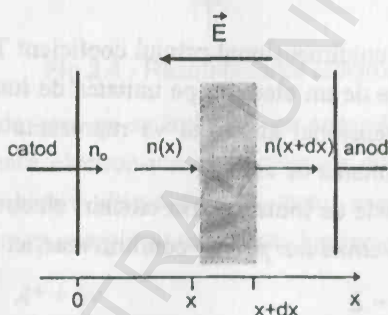


Fig.2.3 - Multiplicarea purtătorilor de sarcină în gazul ionizat.

Dacă electronii sunt acceleraţi într-un câmp electric (să spunem câmpul electric din spaţiul anod catod al unui tub de descărcare în curent continuu - Fig.2.3) atunci o parte din energia cinetică câştigată de un electron de la câmp poate fi cedată unui atom sub formă de energie de ionizare. În urma procesului rezultă un ion pozitiv şi doi electroni: electronul primar şi electronul rezultat în urma procesului de ionizare. Prin acelaşi mecanism cei doi electroni vor produce patru, opt, şaisprezece etc. electroni.

Astfel, se poate declanşa un mecanism de multiplicare în avalanşă a purtăturilor de sarcină (electroni şi ioni pozitivi) având ca rezultat final generarea stării de plasmă. Este evident că electronii primari care produc declanşarea

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mecanismului trebuie să fie generați într-un mod oarecare. Ei există în orice gaz datorită factorilor ionizanți naturali (radiația cosmică, radioactivitatea Pământului etc) și, dacă nu sunt suficienți, pot fi generați artificial (emisie termoelectronică, emisie fotoelectronică, ionizare într-un câmp intens de radiofrecvență etc.). Presupunând acum că la catod sunt generați n_O electroni primari în unitatea de volum și că la distanța x de catod densitatea lor este $n(x)$, atunci, în urma proceselor de ionizare, într-un strat de gaz cu grosimea dx se va produce mărirea numărului de electroni din unitatea de volum cu cantitatea $dn(x)$. Această cantitate este proporțională cu numărul de electroni incidenți pe stratul de gaz, cu grosimea acestuia și cu un coeficient de multiplicare α, numit *primul coeficient Townsend*:

$$dn(x) = \alpha n(x) dx \tag{2.19}$$

După integrare rezultă:

$$n(x) = n_O \, e^{\alpha x} \tag{2.20}$$

În cazul modelului unidimensional primul coeficient Townsend reprezintă numărul de ionizări produse de un electron pe unitatea de lungime iar dacă se va considera un model tridimensional atunci el va reprezenta numărul de ionizări produse de un electron în unitatea de volum.

Simultan cu procesele de ionizare prin ciocniri electronice pot avea loc și procese de ***recombinare electron-ion pozitiv*** conform reacției de ciocnire triplă:



$$A^{+} + e + e \rightarrow A + \vec{e} \tag{2.21}$$

Din punctul de vedere al stării de plasmă acesta este un proces nedorit, el determinând tocmai dispariția componentelor de bază ale plasmei (electroni și ioni). Dar, cum probabilitatea ca într-un proces de interacțiune să se întâlnească simultan trei parteneri este mai mică decât probabilitatea să se întâlnească numai doi (cazul reacției directe de ionizare (2.18)), este evident că procesele de ionizare se vor desfășura cu o rată mai mare decât cele de recombinare, deci starea de plasmă se poate realiza.

Există însă procese de recombinare electron-ion care sunt rezultatul unei ciocniri duble. În aceste procese electronul este captat pe unul din nivelele excitate ale atomului conform reacției:



$$A^{+} + e \rightarrow A^{*} + \Delta E_r \tag{2.22}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care ΔE_r este energia eliberată în urma procesului de interacţiune. Analizând diagrama care ilustrează acest proces (Fig.2.4), pentru expresia energiei eliberate rezultă:

$$\Delta E_r = m_e v_e^2/2 + \Delta E_i - \Delta E_{exc} \qquad (2.23)$$

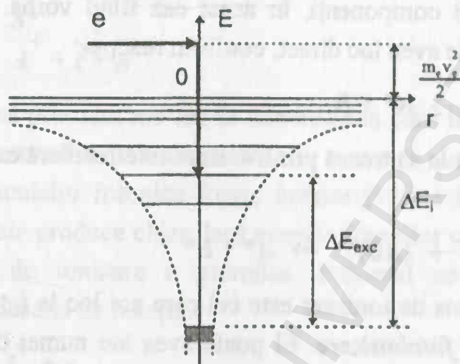


Fig.2.4 - Recombinarea electron-ion.

În funcţie de ceea ce se întâmplă cu această energie se pot deosebi trei tipuri de recombinare electron-ion prin ciocnire dublă: *recombinare radiativă, efect Auger, recombinare disociativă*. În cazul *recombinării radiative* energia rezultată se regăseşte ca energie a unei cuante luminoase:



$$A^+ + e \rightarrow A^* + h\nu \qquad (2.24)$$

Spectrul radiaţiilor emise în urma procesului de recombinare radiativă este unul continuu, limitat la frecvenţe mici, radiaţia cu frecvenţa limită inferioară fiind emisă atunci când electronul se află în repaus ($m_e v_e^2/2 = 0$):

$$\nu_{min} = \frac{\Delta E_i - \Delta E_{exc}}{h} \qquad (2.25)$$

Dacă energia eliberată la capturarea electronului de către atom se regăseşte sub formă de energie de excitare a aceluiaşi atom, atunci acesta devine dublu excitat. Acest proces se numeşte *efect Auger*. Atomul dublu excitat se poate dezexcita prin emisia unei cuante luminoase sau eliberând un electron şi trecând în stare ionizată. Această succesiune de procese poate fi descrisă sintetic de reacţiile:



$$A^+ + e \rightarrow A^{**} \rightarrow \begin{cases} A^* + h\nu \\ A^+ + e \end{cases} \qquad (2.26)$$

Dacă recombinarea are loc între un electron şi un ion molecular atunci este posibil ca energia eliberată în urma procesului să fie folosită pentru ruperea moleculei în atomii componenţi, în acest caz fiind vorba despre *recombinarea disociativă*. Ea poate avea loc direct, conform reacţiei:



$$(AB)^+ + e \rightarrow A^* + B \qquad (2.27)$$

sau mai întâi molecula să treacă printr-o stare intermediară excitată şi abia apoi să se disocieze:



$$(AB)^+ + e \rightarrow (AB)^* \rightarrow A^* + B^* \qquad (2.28)$$

Un alt proces de ionizare este cel care are loc la interacţiunea foton-atom şi care se numeşte ***fotoionizare***. El poate avea loc numai dacă energia fotonului este cel puţin egală cu energia de ionizare a atomului cu care interacţionează ($h\nu \geq \Delta E_i$). Procesul are loc conform reacţiei:



$$A + h\nu \rightarrow A^+ + e + (\Delta E) \qquad (2.29)$$

Eventualul exces de energie, ΔE, al fotonului se va regăsi sub formă de energie cinetică a electronului rezultat. Procesul invers al fotoionizării se numeşte recombinare radiativă şi el a fost prezentat într-un paragraf anterior.

Fotoionizarea poate fi produsă şi de cuante luminoase cu energii inferioare energiei de ionizare dacă în prealabil atomul a fost excitat cu electroni sau cu fotoni. Se spune că procesul de *ionizare* se desfăşoară *în trepte*. Cele două procese de ionizare în trepte sunt descrise de ecuaţiile:



$$A + \bar{e} \rightarrow A^* + e$$

urmat de



$$A^* + h\nu \rightarrow A^+ + e \qquad (2.30)$$

respectiv:



$$A + h\nu_1 \rightarrow A^*$$



urmat de $A^* + h\nu_2 \rightarrow A^+ + e$ (2.31)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tot un proces de ionizare în trepte este şi cel de *ionizare asociativă* în care doi atomi fotoexcitaţi interacţionează, având ca rezultat ionizarea unuia dintre ei. Reacţiile după care se desfăşoară procesul sunt următoarele:



$$A + h\nu \rightarrow A^*$$
$$A + h\nu \rightarrow A^* \qquad (2.32)$$
$$A^* + A^* \rightarrow A^+ + e + A$$

Este evident că procesul are loc în condiţiile în care fotonii nu au energie suficientă pentru ionizarea directă a atomilor.

In cazul fasciculelor fotonice foarte intense şi bine focalizate (fascicule laser) ionizarea se poate produce chiar dacă energia fotonilor componenţi este mai mică decât energia de ionizare a atomilor. Procesul se numeşte *ionizare multifotonică* şi este descris de reacţia:



$$A + nh\nu \rightarrow A^+ + e \qquad (2.33)$$

în care n este un număr întreg.

Ionizarea este posibilă şi prin ceea ce se numeşte ***transferul de sarcină***. În acest caz interacţiunea are loc între un atom neutru şi un ion:



$$A^+ + B \rightarrow A + B^+ + \Delta E \qquad (2.34)$$

Transferul de sarcină de la atom la ion poate avea loc numai dacă $\Delta E = \Delta E_{iA} - \Delta E_{iB} \geq 0$. Procesul are loc cu o secţiune eficace maximă atunci când $\Delta E = 0$, adică particulele care interacţionează sunt identice în stare neutră. În acest caz se vorbeşte despre un *transfer rezonant de sarcină*. Transferul de sarcină poate fi folosit pentru obţinerea unor fascicule puternic monoenergetice de particule neutre. Prin bombardarea unui gaz ţintă de atomi de tip B cu un fascicul de ioni rapizi de tip A accelerat într-un câmp electric, are loc reacţia de transfer de sarcină:



$$\vec{A}^+ + B \rightarrow \vec{A} + B^+ + \Delta E \qquad (2.35)$$

în urma căreia se obţine fasciculul rapid de atomi neutri. Este însă posibil ca un fascicul rapid de atomi neutri să pătrundă într-un gaz ionizat şi, în urma transferului de sarcină, să devină parte componentă purtătoare de sarcină a acestuia. Reacţia după care are loc procesul este inversa reacţiei precedente:

CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



$$\vec{A} + B^{+} \rightarrow \vec{A}^{+} + B + \Delta E \qquad (2.36)$$

Acest proces poate fi o metodă eficientă de încălzire a plasmelor deoarece fasciculul incident, care este neutru şi deci nu poate fi influenţat de câmpurile din plasmă, poate pătrunde fără dificultate în plasmă unde, după ionizarea prin transfer de sarcină, devine componentă energetică a acesteia.

Un proces de ionizare mai interesant şi care este folosit pentru amorsarea mai uşoară a unor descărcări este ***ionizarea Penning***. Considerând un amestec binar de gaze, A şi B, dintre care atomii gazului de tip A au un nivel metastabil cu energia mai mare decât energia de ionizare a atomilor de tip B, dacă un atom de tip A este excitat pe nivelul metastabil atunci el poate interacţiona cu un atom de tip B conform reacţiei:



$$A^{*} + B \rightarrow A + B^{+} + e \qquad (2.37)$$

Electronii rezultaţi în urma ionizării atomilor de tip B sunt acceleraţi în câmpul electric până la energii suficiente pentru producerea de noi ionizări. Un exemplu de folosire a acestui mecanism este amorsarea unei descărcări în neon în care se adugă o cantitate mică de argon, argonul având energia de ionizare mai mică decât a neonului (Fig.2.5).

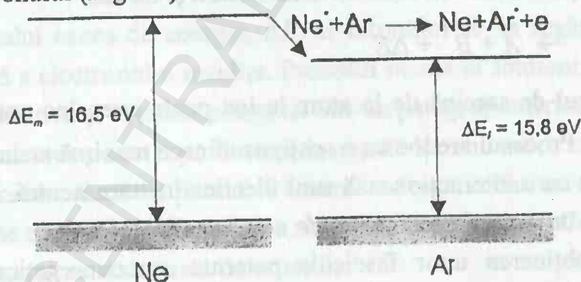


Fig.2.5 - Exemplu de ionizare Penning.

Pe lângă ionii pozitivi, în descărcările care au în componenţa lor atomi sau molecule cu ultima pătură electronică incompletă este posibilă şi ***formarea ionilor negativi*** prin acceptarea unui electron în această pătură. Această proprietate se numeşte ***afinitate electronică***. Dintre speciile atomice şi moleculare care au afinitate electronică pot fi amintite halogenii, oxigenul, carbonul, hidrogenul, oxidul de azot, dioxidul de sulf. Pentru ca o reacţie de formare a ionilor negativi să poată avea loc, este necesar ca electronul care va fi acceptat de atomul neutru sau

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

molecula neutră să fie un electron lent (cu energia de aproximativ 1 eV), pentru ca el să poată rămâne un interval de timp suficient de lung în câmpul electric al atomului sau moleculei. Acest proces are loc cu eliberare de energie şi, în funcţie de forma sub care se regăseşte ea, se poate vorbi de *captură radiativă* şi *captură disociativă*. În cazul capturii radiative, în urma reacţiei:



$$A + e \rightarrow A^- + h\nu \qquad (2.38)$$

este generat un foton cu energia

$$h\nu = m_e v_e^2/2 + eV_a \qquad (2.39)$$

în care V_a este potenţialul de ataşare definit conform diagramei energetice din Fig.2.6.

În cazul capturii disociative o moleculă captează un electron devenind un ion molecular. Acesta, având un timp de viaţă scurt, se va disocia într-un atom neutru şi un ion negativ:



$$AB + e \rightarrow (AB)^* \rightarrow A + B^- \qquad (2.40)$$

Formarea de ioni negativi este posibilă şi prin *ciocnirea a două particule grele*:



$$A + B \rightarrow A^+ + B^- \qquad (2.41)$$

cu condiţia ca afinitatea electronică a atomului B să fie mai mare decât energia de ionizare a atomului A ($eV_{aB} > \Delta E_{iA}$).

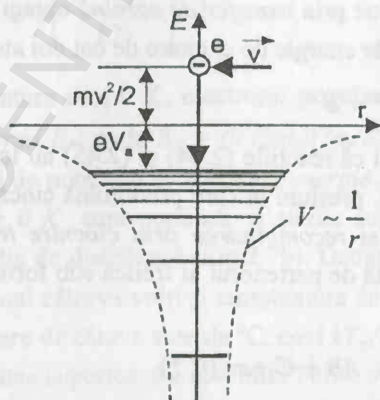


Fig.2.6 - Formarea unui ion negativ prin captură radiativă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Un proces de formare a ionilor negativi care se petrece mai rar deoarece este necesară prezenţa simultană a trei parteneri de interacţiune, este *ciocnirea triplă*. În acest caz al treilea partener este un electron care poate fi lent sau rapid:



$$A + B + e \;\rightarrow\; A^{-} + B \qquad (2.42)$$



$$A + B + \vec{e} \;\rightarrow\; A^{-} + B^{*} \qquad (2.43)$$

După cum se poate observa energia eliberată în urma procesului de captură se regăseşte fie sub formă de energie cinetică fie sub formă de energie de excitare a partenerului care ramâne în stare atomică.

Intr-un gaz ionizat în care există ioni pozitivi şi negativi au loc şi *procese de recombinare ion-ion*. La recombinarea unui ion pozitiv A^{+} cu un ion negativ B^{-} se va elibera o cantitate de energie ΔE_{rec}, numită energie de recombinare, egală cu suma algebrică a energiilor de formare ale celor doi ioni:

$$\Delta E_{rec} = eV_{iA} - eV_{aB} \qquad (2.44)$$

La sfârşitul reacţiei de recombinare această energie se poate regăsi sub diferite forme, în funcţie de tipul reacţiei. Astfel, în cazul *recombinării radiative* ea se regăseşte ca energie a unui foton:



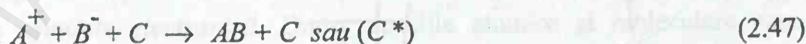
$$A^{+} + B^{-} \;\rightarrow\; AB + h\nu \qquad (2.45)$$

Dacă recombinarea are loc prin *transfer de sarcină* atunci energia de recombinare este preluată sub formă de energie de excitare de cei doi atomi rezultaţi:



$$A^{+} + B^{-} \;\rightarrow\; A^{*} + B^{*} \qquad (2.46)$$

Trebuie menţionat faptul că reacţiile (2.44) şi (2.45) au loc cu o probabilitate mai mare la presiuni scăzute, presiuni la care predomină ciocnirile binare. La presiuni mai mari este posibilă şi *recombinarea prin ciocnire triplă* în care energia de recombinare este preluată de partenerul al treilea sub formă de energie de cinetică sau energie de excitare:



$$A^{+} + B^{-} + C \;\rightarrow\; AB + C \; sau \; (C^{*}) \qquad (2.47)$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.3 Procese elementare de suprafaţă

In descărcările electrice un rol important în ceea ce priveşte înţelegerea comportării lor îl au procesele care au loc la limita de separare dintre plasmă şi suprafeţele solide cu care particulele componente ale plasmei vin în contact (electrozii descărcării, pereţii incintei de descărcare etc.). Interacţiunea plasmă-solid are ca efecte emisia de electroni şi atomi neutri, precum şi formarea aşa-numitelor învelişuri (teci) în vecinătatea electrozilor. Aceste efecte sunt importante la catozii descărcărilor, tipul lor fiind în mare măsură dictat de procesele catodice.

2.3.1 Mecanismele de emisie electronică

O suprafaţă metalică aflată în contact cu plasma poate emite electroni şi, dacă suprafaţa în discuţie este a catodului, atunci aceşti electroni pot avea un rol esenţial în întreţinerea descărcării. Pentru a înţelege diversele mecanisme de emisie a electronilor trebuie mai întâi cunoscută natura suprafeţei metalului.

Un volum metalic finit poate fi modelat ca o groapă de potenţial. Electronii din ea se comportă conform statisticii Fermi-Dirac, având funcţia de distribuţie după energii dată de:

$$f(E)dE = \frac{\frac{\pi}{2}\left(\frac{8m_e}{h^2}\right)^{3/2} E^{1/2} dE}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)+1} \qquad (2.48)$$

Când temperatura este 0 K, electronii populează nivelele de energie mai mici decât *nivelul Fermi* E_F, unde $E_F = (h^2/2m_e)(3n_e/8\pi)^{2/3}$. Distanţa dintre nivelul Fermi şi vârful gropii de potenţial este numită *energie de extracţie* (notată cu Φ în Fig.2.7a). Pentru $T > 0\ K$ sunt populate şi stările superioare nivelului Fermi în conformitate cu funcţia de distribuţie (Fig.2.7b). Deoarece potenţialul de extracţie $V_\Phi = \Phi/e$ este de ordinul câtorva volţi şi temperatura de topire T_m a celor mai multe metale nu este mai mare de câteva sute de °C, deci $kT_m/e < 0.4\ eV$, se poate observa că stările din vecinătatea superioară a nivelului Fermi sunt mult mai populate decât stările apropiate de vârful gropii de potenţial. Emisia de electroni din metal poate avea loc fie prin escaladarea barierei de potenţial, fie prin străpungerea prin efect tunel, atunci când grosimea ei este finită.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

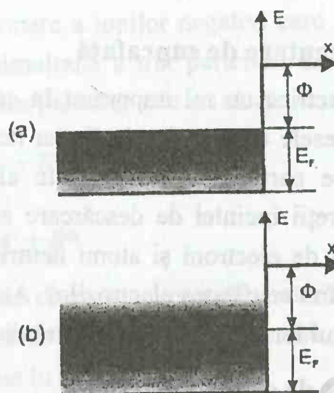


Fig.2.7 - Modelul gazului electronic într-un metal la:
(a) T = 0 K ; (b) T > 0 K.

În cazul ***emisiei fotoelectronice*** un foton cu energia hc/λ este trimis pe suprafaţa metalului. Dacă $(hc/\lambda) > eV_{\Phi}$, există o probabilitate finită ca fotonul să poată transfera energia sa unui electron de pe nivelul Fermi sau de sub el şi astfel acesta va putea escalada bariera de potenţial.

Dacă temperatura unui metal creşte, numărul mic dar finit de electroni cu energia mai mare decât bariera de potenţial va creşte. Când un astfel de electron se apropie de bariera de potenţial, în conformitate cu teoria clasică, el va escalada bariera de potenţial devenind un electron emis. Densitatea de curent datorat ***emisiei termoelectronice*** poate fi calculată transformând funcţia de distribuţie Fermi-Dirac într-o funcţie de distribuţie după viteze şi calculând numărul total de particule cu energia necesară escaladării barierei, având viteza normală la suprafaţă. Pentru energii apropiate sau mai mari decât bariera de potenţial, distribuţia Fermi-Dirac poate fi bine aproximată cu o distribuţie Maxwell-Boltzmann, rezultând ecuaţia Richardson-Dushman:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \tag{2.49}$$

unde $A = [4\pi e m_e k^2]/h^3 = 1.2x10^6\ A{\cdot}m^{-2}{\cdot}K^{-2}$.

Înălţimea barierei de potenţial se micşorează cu $\Delta\Phi$ dacă în apropierea suprafeţei metalice există un câmp electric E (Fig.2.8). Aceasta trebuie scăzută din Φ din ecuaţia Richardson-Dushman, iar efectul se numeşte *efect Schottky*.

Expresia lui $\Delta\Phi$ poate fi calculată dacă se ţine seama de faptul că potenţialul electric în vecinătatea suprafeţei metalului are două componente; (a) potenţialul datorat câmpului propriu-zis:

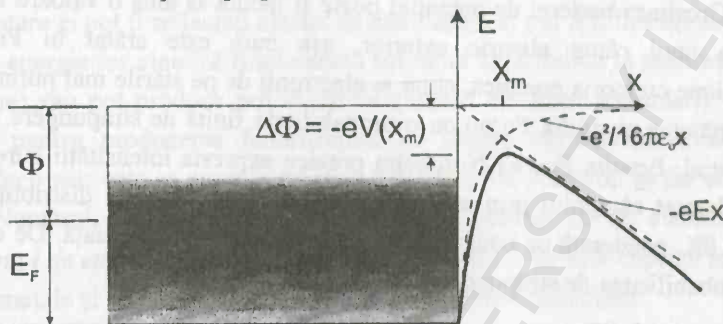


Fig.2.8 - Modificarea barierei de potenţial prin efect Schotky.

$$V(x) = -x\mathrm{E}(x) \tag{2.50}$$

şi (b) potenţialul datorat sarcinii imagine induse în metal:

$$V_{im}(x) = -e/16\pi\varepsilon_O x \tag{2.51}$$

Expresia analitică a potenţialului total va fi:

$$V(x) = -x\mathrm{E}(x) - e/16\pi\varepsilon_O x \tag{2.52}$$

Ea are un maxim pentru

$$x_m = (e/16\pi\varepsilon_O \mathrm{E})^{1/2} \tag{2.53}$$

iar expresia valorii maxime a potenţialului va avea forma:

$$V(x_m) = -(e\mathrm{E}/4\pi\varepsilon_O)^{1/2} \tag{2.54}$$

Astfel, energia de extracţie a electronilor din metal se va micşora cu:

$$\Delta\Phi = (e^3\mathrm{E}/4\pi\varepsilon_O)^{1/2} \tag{2.55}$$

şi nu va mai fi o barieră infinită ci una de grosime finită.

În teoria cuantică se demonstrează că un electron care se apropie de o barieră de potenţial cu grosime finită are o probabilitate finită să o străpungă, fie că are o energie mai mare decât bariera de potenţial, fie că are o energie mai mică.

CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această probabilitate creşte cu creşterea energiei dar nu este niciodată egală cu unitatea, astfel că rezultatele teoriei Richardson-Dushman trebuie privite ca un caz particular al teoriei cuantice.

Grosimea barierei de potenţial poate fi făcută să aibă o valoare finită prin aplicarea unui câmp electric exterior, aşa cum este arătat în Fig.2.8. În conformitate cu teoria cuantică, chiar şi electronii de pe stările mai puţin populate din vecinătatea nivelului Fermi au o probabilitate finită de străpungere a barierei de potenţial. Ecuaţia Fowler-Nordheim prezice expresia intensităţii curentului de emisie datorat câmpului prin integrarea vitezei din funcţia de distribuţie Fermi-Dirac la 0K, ponderată pe componenta vitezei normală la suprafaţă. De asemenea, ea dă probabilitatea de străpungere a barierei de potenţial:

$$J = C\mathrm{E}^2 e^{-D/E} \tag{2.56}$$

unde E este intensitatea câmpului electric,

$$C = \frac{e^3 E_F^{1/2}}{2\pi h\left(E_F + \Phi\right)\Phi^{1/2}} \tag{2.57}$$

şi

$$D = \frac{8\pi\left(2m_e\right)^{1/2}\Phi^{3/2}}{3he} \tag{2.58}$$

Combinând o temperatură ridicată cu un câmp electric intens se produce o combinaţie a emisiei termoelectronice cu emisia de câmp, emisie care poate avea un rol important în unele descărcări electrice.

La temperatura camerei (300 K) emisia termoelectronică este neglijabilă şi, pentru eliberarea unui electron din metal numai sub acţiunea unui câmp electric exterior, ar fi necesar ca intensitatea acestuia să fie de ordinul 10^{10}-10^{11} V/m. Experimental s-a constatat că emisia electronică la temperatura mediului ambiant, numită şi *emisie la rece*, poate avea loc şi pentru intensităţi ale unui câmp exterior de ordinul 10^7-10^9 V/m. Acest lucru poate fi explicat numai prin modificarea formei barierei de potenţial în prezenţa câmpului electric exterior şi, în consecinţă, a existenţei posibilităţii ca unii electroni să o străpungă prin efect tunel.

Electronii din solide pot fi eliberaţi şi ca urmare a ciocnirii suprafeţelor acestora de către particule componete ale plasmei: electroni, ioni şi atomi.

BUCHAREST CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Eliberarea unui electron în urma unui astfel de proces este cunoscut sub denumirea de ***emisie electronică secundară.***

La ciocnirea electronilor din plasmă cu suprafețele electrozilor sau incintei de descărcare ei pot fi reflectați elastic de către acestea, pot fi reflectați neelastic (o parte din energia lor cinetică fiind cedată solidului contribuind la mărirea energiei lui interne) sau pot produce noi electroni (numiți electroni secundari). Condiția necesară pentru producerea fenomenului de *emisie electronică secundară la impact electronic* este ca energia cinetică a electronilor incidenți să fie câteva sute de eV. Numărul mediu de electroni secundari generați de un electron primar (*coeficientul de emisie secundară la impact electronic* - γ_e) este cuprins între 0,5 și 2 pentru metale și semiconductori și între 1 și 10 pentru dielectrici.

Dacă suprafața solidului este ciocnită de un ion pozitiv atunci trebuie să se țină seama atât de energia cinetică transportată de acesta cât și de energia potențială datorată interacțiunii lui cu microcâmpurile rețelei cristaline a solidului. În analiza procesului de *emisie secundară la impact ionic* se va avea în vedere și faptul că, pe lângă electronul secundar mai trebuie scos încă un electron din solid, electron care va neutraliza ionul pozitiv, deci:

$$E_{cin} + E_{pot} \geq 2\Phi \tag{2.59}$$

În cazul în care ionii incidenți au energii mai mari decât 10^3 eV predomină emisia cinetică fie prin scoaterea unui electron liber sau legat dintr-un atom superficial, fie prin încălzirea locală a suprafeței solidului. În acest caz coeficientul de emisie secundară este cuprins între 1 și 15 electroni/ion.

Dacă ionii incidenți sunt mai lenți, având energii mai mici decât 10^3 eV, atunci predomină emisia secundară potențială. Un ion cu potențialul de ionizare $V_i > 2V_\Phi$, poate transfera energia sa de ionizare unui electron din atom, acesta devenind un electron liber. Procesul se numește *emisie Auger*. *Coeficientul de emisie secundară potențială la impact ionic,* γ_i, este funcție de energia de ionizare. De exemplu, pentru He^+ și He^{++} el este aproximativ 0,2, respectiv 0,8 atât pentru suprafețe de molibden cât și pentru suprafețe de tantal. Emisia secundară potențială poate fi explicată pe baza schemei din Fig.2.9 considerând că ionul, fiind mai lent, are un timp de rezidență în apropierea suprafeței metalului suficient de lung pentru a forma, pentru un scurt interval de timp, un sistem unic cu acesta.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

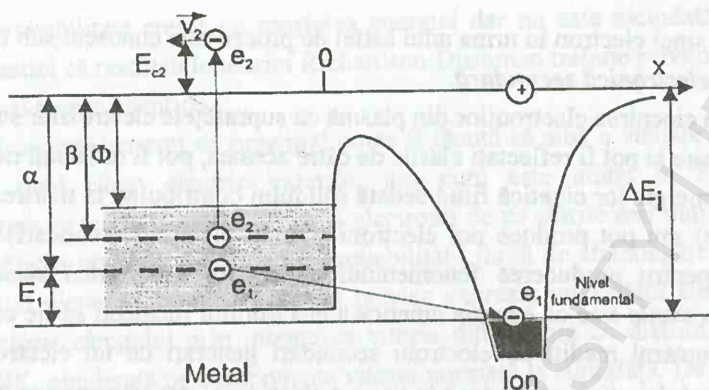


Fig. 2.9 - Emisia electronică secundară potențială.

Prezența ionului determină modificarea formei barierei de potențial în mod asemănător cu ceea ce se întâmplă în cazul efectului Schottky. Un electron e_1 al metalului având energia α, poate străpunge bariera prin efect tunel și să se "așeze" pe nivelul fundamental al ionului, transformându-l în atom neutru. Energia E_1 eliberată în acest proces poate fi preluată de un al doilea electron e_2 al metalului având energia β. Dacă energia E_1 este suficient de mare, atunci el poate părăsi metalul devenind un electron secundar. Această condiție se poate scrie:

$$E_1 = \beta + E_{c2} \qquad (2.60)$$

Pe de altă parte:

$$E_1 = \Delta E_{ion} - \alpha \qquad (2.61)$$

Din ultimele două relații se poate scrie că:

$$\Delta E_{ion} = E_{c2} + (\alpha + \beta) \qquad (2.62)$$

Deoarece atât α cât și β sunt mai mari decât Φ, condiția minimală pe care trebuie să o îndeplinească ionul este obținută din relația (2.62) în care se consideră situația cea mai favorabilă (electronul secundar să fie în repaus):

$$\Delta E_{ion} \geq 2\Phi \qquad (2.63)$$

adică, energia de ionizare a atomului din care a provenit ionul pozitiv trebuie să fie cel puțin egală cu dublul energiei de extracție a electronului din metal.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Procesul de emisie electronică secundară poate avea loc și în cazul ciocnirii suprafețelor solide de către atomi neutri. Spre deosebire de emisia secundară la impact ionic, în cazul *emisiei electronice secundare la impact atomic* se are în vedere doar emisia cinetică, atomul nefiind purtător de sarcină în exces. Ca urmare, coeficientul de emise secundară la impact atomic va fi mult mai mic decât cel la impact ionic. Dacă atomul incident este într-o stare excitată și $V_{exc} > V_{\Phi}$, atunci energia de excitare poate fi transferată unui electron din metal care va deveni electron liber. În acest caz emisia se numește rezonantă, coeficientul de emisie secundară la impact atomic fiind funcție de energia de excitare disponibilă.

2.3.2 Emisia atomică

Plasma descărcărilor electrice poate interacționa cu suprafețele solide pe care le acoperă (pereții incintei de descărcare, suprafețele electrozilor) provocând, pe lângă emisia de electroni și emisia de atomi de pe acestea. În multe descărcări acesta poate fi un efect secundar, mai mult sau mai puțin important. Dar în unele descărcări, cum ar fi de exemplu arcul în vid, emisia atomică joacă un rol esențial în existența acestora, atomii emiși putând fi ionizați și astfel să devină mediul conductor dintre electrozi.

Evaporarea și sublimarea sunt procese prin care atomi individuali părăsesc suprafața unui corp solid sau lichid datorită energiei termice. Într-un corp cald atomii au o anumită distribuție statistică a energiilor. Acei atomi de la suprafața corpului care au o energie mai mare decât energia de legătură și au viteza orientată către suprafața lui, vor rupe legătura și vor părăsi corpul. În unele privințe, emisia termică a electronilor este asemănătoare cu evaporarea și lucrul mecanic de extracție poate fi privit ca energia de legătură a electronilor de conducție.

O estimare a ratei procesului de evapoarare sau sublimare poate fi făcută folosind modelul simplu al lui Langmuir care consideră corpul condensat în echilibru cu vaporii lui. În starea de echilibru fluxul de atomi evaporați sau sublimați dinspre suprafața corpului este egal cu fluxul atomilor din starea de vapori care se îndreaptă spre suprafață. Dacă atomii de gaz respectă o distribuție statistică de tip Maxwell, fluxul de atomi condensați este dat de:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Gamma = N_a \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{P_v}{\sqrt{2\pi m k T}} \qquad (2.64)$$

unde P_v este presiunea de echilibru a vaporilor în cauză. Dacă sistemul este în echilibru, atunci Γ poate fi şi fluxul de atomi dinspre suprafaţă. Langmuir susţine că, deoarece procesele de emisie atomică sunt influenţate în primul rând de temperatura suprafeţei şi mai puţin de condiţiile în care se află gazul, Γ trebuie să reprezinte fluxul de atomi dinspre suprafaţa corpului indiferent dacă sistemul este în echilibru sau nu. Dacă sistemul este în echilibru atunci fluxul net este zero, existând un flux egal de atomi de gaz care se întorc spre suprafaţa corpului.

2.3.3 Ionizarea superficială

Pulverizarea catodică este procesul în care o particulă incidentă grea provoacă eliberarea unui atom dintr-un corp condensat (de regulă, solid). Corpul solid poate fi modelat ca o reţea de "sfere grele" atomice, legate între ele printr-un sistem de resorturi care reprezintă forţele interatomice. O particulă incidentă se ciocneşte cu una din suprafeţele atomice punând în mişcare un sistem cuplat de vibraţii atomice care sunt interconectate prin resorturi. Dacă mişcarea iniţială a atomului ciocnit este înspre interior el poate ricoşa înspre exterior. Dacă are o viteză suficient de mare, el poate "rupe resorturile" şi, dacă energia lui este mai mare decât lucrul mecanic de extracţie din metal, el poate părăsi metalul. *Coeficientul de pulverizare*, adică numărul de atomi emişi de către o particulă incidentă, depinde de viteza şi masa particulei incidente, de suprafaţa ţintei şi de direcţia de impact cu suprafaţa ei şi cu planele cristaline de sub aceasta. Coeficientul de pulverizare creşte odată cu creşterea masei şi vitezei particulei incidente şi are o valoare maximă atunci când direcţia de impact este paralelă cu direcţia de densitate liniară maximă a atomilor din metal, adică cu direcţia în care distanţa atom-atom este minimă.

La impactul unui atom neutru cu o suprafaţă metalică el poate pierde sau ataşa un electron, vorbindu-se în acest caz de ***ionizare superficială pozitivă sau negativă***. Ca şi în cazul emisiei electronice secundare la impact ionic, atomul lent şi metalul pot forma pentru un scurt timp un sistem unic, bariera de potenţial micşorându-se şi devenind finită.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă energia de ionizare a atomului este mai mică decât energia de extracţie a electronilor din metal, atunci există o probabilitate diferită de zero ca un electron din atom să o străpungă şi să treacă în metal iar atomul să devină ion pozitiv (Fig. 2.10).

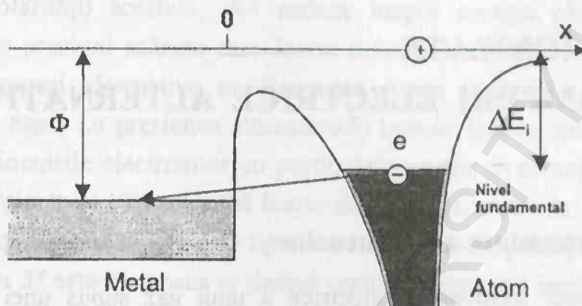


Fig. 2.10 - Ionizarea superficială pozitivă.

Un exemplu de ionizare superficială pozitivă este cel al sistemului wolfram-cesiu. Energia de ionizare a cesiului este de 3,9 eV iar energia de extracţie a electronilor din wolfram este de 4,5 eV. Ionizarea superficială negativă se produce după un mecanism asemănător.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. E. BĂDĂRĂU şi I.I. POPESCU, "*Gaze ionizate. Descărcări electrice*". Ed. Tehn. Bucureşti 1965.
2. G. BRĂTESCU, "*Fizica plasmei*". Ed. Did. Pedag., Bucureşti 1970.
3. N.A. KRALL şi A.V. TRIVELPIECE, "*Principles of Plasma Physics*". Mc Graw - Hill Book Comp., Inc. New York - London 1973.
4. I.I. POPESCU, I. IOVA şi E. TOADER, "*Fizica plasmei şi aplicaţii*". Ed. Ştiinţ. Encicl., Bucureşti 1981.
5. N. GHERBANOVSCHI şi Gh. PETRESCU, "*Descărcarea inelară*". Ed.Acad., Bucureşti 1983.
6. A. MONTASER and D.W.GOLIGHTLY, "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry". VCH Publishers, New Zork, Inc. 1987.
7. L. DĂSCĂLESCU, "*An Introduction to Ionized Gases. Theory and Applications*". Toyohashi University of Technology, 1993.
8. R.L. BOXMAN, P.J. MARTIN and D.M. SANDERS, "Handbook of Vacuum Arc Science and Technology". Noyes Publications, 1995.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul III

GAZE IONIZATE
IN CÂMPURI ELECTRICE ALTERNATIVE

3.1 O prezentare a fenomenelor

Mecanismul străpungerii electrice a unui gaz supus unei diferenţe de potenţial alternativ este funcţie de frecvenţa câmpului aplicat şi de presiunea gazului. Principalele particule răspunzătoare de acest fenomen sunt electronii care, absorbind energie de la câmpul electric alternativ, determină, prin cedarea acesteia în urma ciocnirilor, ionizarea atomilor sau moleculelor neutre şi crearea de noi purtători de sarcină.

Procesul absorbţiei energiei de la un câmp electric alternativ de către o particulă încărcată cu sarcină electrică se deosebeşte de cel de absorbţie de energie de la un câmp continuu tocmai datorită schimbării periodice a polarităţii acestuia. Să presupunem un electron supus acţiunii unui câmp electric sinusoidal de forma $\vec{E} = \vec{E}_o \sin(\omega t + \theta)$, în care $\vec{E}_o$ este aplitudinea câmpului, ω - frecvenţa unghiulară şi θ - faza iniţială a oscilaţiei (corespunzătoare momentului în care electronul îşi începe mişcarea în câmp). Forţa exercitată de câmp asupra electronului este:

$$\vec{F} = m_e \vec{a} = e\vec{E}_o \sin(\omega t + \theta) \tag{3.1}$$

unde a este acceleraţia electronului, iar m_e şi e sunt masa, respectiv sarcina lui. Integrând ecuaţia (3.1), pentru viteza electronului se obţine expresia:

$$\vec{v} = \vec{v}_o + \frac{e\vec{E}_o}{m_e \omega}[\cos\theta - \cos(\omega t + \theta)] \tag{3.2}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\vec{v}_o$ este viteza lui iniţială. Se poate observa că între viteza electronului şi intensitatea câmpului electric este un defazaj de 90°. Din punct de vedere fizic aceasta înseamnă că electronul este mai întâi accelerat de către câmp, pentru ca, la schimbarea polarităţii acestuia, să-i cedeze înapoi energia câştigată. Datorită acestui fapt, la presiuni scăzute este foarte dificilă amorsarea şi susţinerea unei plasme în câmpuri alternative cu frecvenţe foarte înalte. La presiuni înalte (apropiate sau egale cu presiunea atmosferică) trebuie luat în considerare efectul pe care-l au ciocnirile electronilor cu particulele neutre. Frecvenţa acestora fiind considerabilă, electronul îşi schimbă foarte des direcţia, viteza lui modificându-se foarte puţin după fiecare ciocnire de tip elastic. Într-adevăr, presupunând că atomul neutru cu masa *M* este în repaus şi ţinând seama de raportul maselor partenerilor de interacţie, în cazul unei ciocniri unidimensionale viteza atomului după ciocnire va fi:

$$v_n = \frac{2m_e}{m_e + M} v_e \cong 2\frac{m_e}{M} v_e \quad (3.3)$$

iar raportul dintre energia cinetică finală a atomului neutru şi energia cinetică iniţială a electronului va fi *4m/M.* Deci o cantitate foarte mică din energia cinetică a electronului va fi transferată atomului şi între două ciocniri el poate acumula energie de la câmpul electric. Acest proces continuă până când electronul câştigă suficientă energie de la câmp pentru ca ciocnirea să devină neelastică şi să aibă ca efect ionizarea atomului. Amorsarea descărcării are loc prin repetarea proceselor descrise mai sus până când energia absorbită de la câmp este distribuită între electronii mobili şi ionii generaţi de aceştia. Trebuie subliniat faptul că doar o mică parte din această energie este cedată direct de la câmp către ioni, masa considerabilă a acestora împiedicându-i să câştige o cantitate mare de energie cinetică de translaţie în scurtul interval de timp dintre două schimbări ale polarităţii câmpului.

Se poate deduce din cele prezentate anterior că există o presiune optimă a gazului (corelată direct cu raportul dintre frecvenţa câmpului şi frecvenţa de ciocnire) deoarece la presiuni prea scăzute energia transferată de la câmp către electroni este mică, iar la presiuni prea ridicate frecvenţa de ciocnire este atât de mare încât un electron câştigă insuficientă energie pentru a ioniza un atom.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel, s-a calculat şi s-a verificat experimental că, pentru un câmp cu frecvenţa de 2,45 GHz, presiunea optimă este de 4 torr pentru a amorsa şi întreţine o plasmă indusă în microunde cu puterea de 25 W. În schimb, pentru a genera acelaşi tip de plasmă la presiune atmosferică este necesară o putere de 100 W.

După cum s-a văzut până acum, în procesul de amorsare şi întreţinere a plasmei rolul cel mai important îl au electronii, dar tot ei sunt răspunzători şi de cele mai multe dintre proprietăţile acesteia. De aceea coniderăm necesară prezentarea comportării lor în câmpuri electrice şi magnetice aplicând modelul uniparticulă. Deoarece s-a văzut importanţa ciocnirilor, ne vom referi doar la cazurile în care acestea sunt prezente.

3.2 Câmp electric alternativ

Dacă se consideră un electron într-un câmp electric alternativ de forma $\vec{E} = \vec{E}_o \sin\omega t$, mişcarea având loc în prezenţa ciocnirilor a căror frecvenţă este ν_c atunci, ecuaţia de mişcare a lui este:

$$m_e \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e\vec{E}_o e^{j\omega t} - \nu_c m_e \vec{v}_e \tag{3.4}$$

Rezolvarea acestei ecuaţii conduce la o soluţie de forma:

$$\vec{v}_e(t) = \frac{-e\vec{E}}{m_e(\nu_c + j\omega)} \tag{3.5}$$

în care s-a neglijat un termen de forma $\vec{C}e^{-\nu_c t}$, care se anulează rapid în timp în cazul unei frecvenţe mari de ciocnire.

Ţinând seama de relaţiile care definesc mobilitatea electronilor şi densitatea de curent electronic:

$$\vec{v}_e = -\mu_e \vec{E} \tag{3.6}$$

$$\vec{j}_e = -n_e e \vec{v}_e = n_e e \mu_e \vec{E} \tag{3.7}$$

$$\vec{j}_e = \sigma_e \vec{E} \tag{3.8}$$

în care n_e este densitatea de electroni, şi de relaţia (3.5), rezultă pentru conductibilitatea electronică, σ_e, o expresie de forma:

BOU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\sigma_e = \sigma_{er} + j\sigma_{ei} \tag{3.9}$$

în care:

$$\sigma_{er} = \frac{n_e e^2}{m_e}\frac{\nu_c}{\nu_c^2+\omega^2} \tag{3.10}$$

şi

$$\sigma_{ei} = -\frac{n_e e^2}{m_e}\frac{\omega}{\nu_c^2+\omega^2} \tag{3.11}$$

Această formă a conductibilităţii gazului îi conferă acestuia o impedanţă complexă, compusă dintr-o parte rezistivă şi o parte reactivă. Se poate observa că dacă se face raportul celor două conductibilităţi rezultă o funcţie numai de frecvenţa câmpului şi frecvenţa de ciocnire. Măsurându-se cele două componente ale conductibilităţii la o frecvenţă cunoscută a câmpului, se va putea calcula frecvenţa de ciocnire ν_c, deci şi secţiunea eficace de ciocnire corespunzătoare acestui proces. Totodată, din punct de vedere electric, gazului ionizat i se poate atribui o admitanţă complexă de forma:

$$\overline{Y}_g = \frac{1}{\overline{Z}_g} = \xi\frac{n_e e^2}{m_e}\frac{\nu_c}{\nu_c^2+\omega^2} - j\psi\frac{n_e e^2}{m_e}\frac{\omega}{\nu_c^2+\omega^2} \tag{3.12}$$

în care ξ şi ψ sunt constante care depind în primul rând de geometria incintei de descărcare.

Partea rezistivă a impedanţei este responsabilă de energia absorbită de electroni de la câmpul electric alternativ, puterea absorbită de unitatea de volum de gaz (densitatea de putere) prin intermediul electronilor fiind:

$$p_m = \frac{1}{T}\int_0^T j_{er}E_r dt = \frac{1}{T}\int_0^T \sigma_{er}E_r^2 dt = \frac{n_e e^2 E_o^2}{2m_e}\frac{\nu_c^2}{\nu_c^2+\omega^2} \tag{3.13}$$

Analizând relaţia (3.13), se pot face două observaţii interesante:

- în absenţa ciocnirilor (ν = 0), energia absorbită de gaz de la câmpul electric alternativ este nulă, de unde rezultă rolul ciocnirilor în acest proces.
- energia absorbită de gaz de la câmpul electric alternativ este maximă atunci când $\omega = \nu$.

BOU VASILE CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pe de altă parte, comparând densitatea de putere absorbită de la câmpul alternativ cu cea absorbită de la un câmp continuu ($\omega = 0$):

$$p_{=} = j_e E_{=} = \frac{n_e e^2}{m_e \nu_c} E_{=}^2 \tag{3.14}$$

se poate introduce noţiunea de *câmp efectiv*:

$$E_{ef}^2 = \frac{1}{2} \frac{\nu_c^2}{\nu_c^2 + \omega^2} E_o^2 \tag{3.15}$$

La presiuni mai ridicate şi frecvenţe mari, mecanismul străpungerii este mai simplu decât în curent continuu deoarece nu este necesară prezenţa proceselor de emisie secundară. Condiţia de străpungere rezultă din ecuaţia de conservare:

$$\frac{dn_e}{dt} = \left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{câştiguri} - \left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{pierderi} = 0 \tag{3.16}$$

Câştigurile se datorează proceselor de ionizare iar pierderile, fenomenelor de difuzie şi recombinare. Pentru ca plasma să poată fi întreţinută în absenţa unui agent de ionizare extern, doar în prezenţa câmpului electric de radiofrecvenţă, este necesar ca energia dobândită de un electron între două ciocniri succesive ionizante să fie cel puţin egală cu energia de ionizare a atomilor sau moleculelor gazului "materie primă".

Dacă se introduc notaţiile:

D - coeficientul de difuzie

ν_r - frecvenţa de recombinare

ν - frecvenţa ciocnirilor ionizante

Λ - lungimea caracteristică de difuzie

atunci, condiţia de străpungere (3.16) devine:

$$\left[(\nu_i - \nu_r) - \frac{D}{\Lambda^2}\right] \cdot n_e = 0 \tag{3.17}$$

La presiuni mai mici procesele de ataşare electronică pot fi neglijate ($\nu_r << \nu_i$) şi condiţia de străpungere devine:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\nu_i - \frac{D}{\Lambda^2} = 0 \tag{3.18}$$

Dacă se ține seama de faptul că frecvența de ionizare și coeficientul de difuzie sunt date de relațiile:

$$\nu_i = \frac{eE_o^2\nu_c}{2m_eV_i\left(\nu_c^2+\omega^2\right)} \tag{3.19}$$

$$D = \frac{1}{3}\langle v_e\rangle\langle\lambda_e\rangle \tag{3.20}$$

în care V_i este potențialul de ionizare al particulelor neutre, iar $\langle v_e\rangle$ și $\langle\lambda_e\rangle$ sunt viteza medie și drumul liber mediu al electronilor, atunci termenul din dreapta al relației (3.13) devine:

$$\frac{eE_o^2\nu_c}{2m_eV_i\left(\nu_c^2+\omega^2\right)} = \frac{\langle v_e\rangle\langle\lambda_e\rangle}{3\Lambda^2} \tag{3.21}$$

Dacă, în continuare, se ține seama de faptul că frecvența de ciocnire este proporțională cu presiunea ($\nu_c \sim p$), și că energia medie a electronilor, $W_e = m_e v_e^2/2$, trebuie să fie de același ordin de mărime cu energia de ionizare (pentru ca ionizarea prin ciocnire să poată avea loc) atunci, pentru un gaz dat, rezultă:

$$E_o p\Lambda = const\times\omega \tag{3.22}$$

Aceasta înseamnă că, pentru o frecvență dată, dependența dintre intensitatea câmpului de străpungere și presiune este cea prezentată în Fig.3.1, curba a.

La presiuni mai ridicate se pot neglija pierderile prin difuzie, deoarece ciocnirile devin preponderente, și condiția de străpungere (3.17) devine:

$$\nu_i = \nu_r \tag{3.23}$$

și, deoarece ν_r este proporțională cu presiunea gazului, condița de străpungere devine o relație de forma:

$$E/p = const. \qquad (3.24)$$

care este reprezentată grafic prin dreapta b din Fig.3.1.

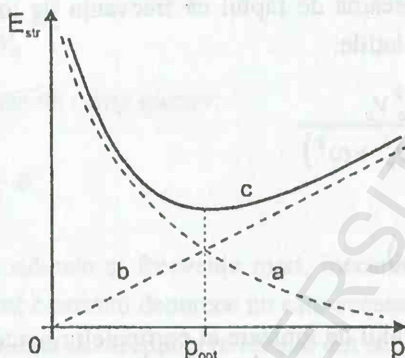


Fig.3.1 - Câmpul de străpungere în funcție de presiunea gazului.

Ținând seama de comportările gazului în cele două situații (la presiuni mai coborâte, respectiv mai ridicate), dependența calitativă a intensității câmpului de străpungere de presiunea gazului este reprezentată de curba c din Fig.3.1. Se poate observa că ea prezintă un minim, presiunea corespunzătoare lui reprezentând presiunea optimă la care amorsarea și întreținerea descărcării într-un câmp de radiofrecvență se poate realiza cu un consum minim de energie. De regulă, în aceste condiții optime, pulsația câmpului de radiofrecvență este egală cu frecvența de ciocnire ($\omega = \nu_c$) și energia absorbită de gaz de la câmpul electric este maximă (vezi relația (3.13)).

3.3 Câmp electric alternativ și câmp magnetic static

În capitolul precedent am subliniat importanța pentru plasmă a prezenței câmpurilor magnetice exterioare. De aceea vom considera acum că peste câmpul electric alternativ se aplică și un câmp magnetic static și omogen pe direcția Oz. Evident, ecuația de mișcare (3.4) trebuie completată cu termenul corespunzător forței Lorentz:

$$m_e \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e\vec{E}_o e^{j\omega t} - e(\vec{v} \times \vec{B}_o) - \nu_c m_e \vec{v}_e \qquad (3.25)$$

Admiţând pentru viteză o soluţie de tip armonic, proiectând ecuaţia precedentă pe cele trei axe de coordonate şi ţinând seama de expresia pulsaţiei ciclotronice (1.35), se obţine următorul sistem de ecuaţii:

$$(j\omega+\nu_c)v_x+\omega_c v_y=-\frac{e}{m_e}E_{ox} \tag{3.26}$$

$$(j\omega+\nu_c)v_y-\omega_c v_x=-\frac{e}{m_e}E_{oy} \tag{3.27}$$

$$(j\omega+\nu_c)v_z=-\frac{e}{m_e}E_{oz} \tag{3.28}$$

ale cărui soluţii sunt:

$$v_x=-\frac{e}{m_e}\left[\frac{\nu_c+j\omega}{(\nu_c+j\omega)^2+\omega_c^2}E_{ox}-\frac{\omega_c}{(\nu_c+j\omega)^2+\omega_c^2}E_{oy}\right] \tag{3.29}$$

$$v_y=-\frac{e}{m_e}\left[\frac{\omega_c}{(\nu_c+j\omega)^2+\omega_c^2}E_{ox}+\frac{\nu_c+j\omega}{(\nu_c+j\omega)^2+\omega_c^2}E_{oy}\right] \tag{3.30}$$

$$v_z=-\frac{e}{m_e}\frac{1}{\nu_c+j\omega}E_{oz} \tag{3.31}$$

Din analiza acestor soluţii se poate observa că viteza electronului în direcţia câmpului magnetic nu este influenţată de acesta.

Soluţiile (3.29)-(3.31) se pot scrie şi tensorial, într-o formă mai condensată:

$$v_i=\mu_{ij}E_j \qquad (i,j=x,y,z) \tag{3.32}$$

μ_{ij} fiind tensorul mobilităţii complexe, cu următoarele componente:

$$\mu_{xx}=\mu_{yy}=-\frac{e}{m_e}\frac{\nu_c+j\omega}{(\nu_c+j\omega)^2+\omega_c^2} \tag{3.33}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\mu_{xy} = -\mu_{yx} = -\frac{e}{m_e}\frac{\omega_c}{(\nu_c + j\omega)^2 + \omega_c^2} \tag{3.34}$$

$$\mu_{zz} = -\frac{e}{m_e}\frac{1}{\nu_c + j\omega} \tag{3.35}$$

$$\mu_{xz} = \mu_{zx} = \mu_{yz} = \mu_{zy} = 0 \tag{3.36}$$

Deci, se poate observa că într-un câmp electric alternativ şi un câmp magnetic static plasma devine un mediu anizotrop din punct de vedere al proprietăţilor sale electrice.

Calculând energia medie câştigată de un electron între două ciocniri, se obţine expresia:

$$p_{\sim} = \frac{n_e \nu_c e^2}{4m_e}\left[\frac{1}{(\omega+\omega_c)^2 + \nu_c^2} + \frac{1}{(\omega-\omega_c)^2 + \nu_c^2}\right]E_o^2 \tag{3.37}$$

din care, prin comparaţie cu energia absorbită numai de la un câmp continuu (ω= 0, ω_c= 0):

$$p_{=} = \frac{n_e e^2}{m_e \nu_c}E_{=}^2 \tag{3.38}$$

se obţine expresia câmpului electric efectiv:

$$E_{ef}^2 = \frac{\nu_c^2}{4}\left[\frac{1}{(\omega+\omega_c)^2 + \nu_c^2} + \frac{1}{(\omega-\omega_c)^2 + \nu_c^2}\right]E_o^2 \tag{3.39}$$

Prezenţa câmpului magnetic are un efect pronunţat de creştere a câmpului electric efectiv mai ales la presiuni joase, acolo unde frecvenţa de ciocnire poate deveni mult mai mică decât frecvenţa câmpului electric şi mai ales atunci când se lucrează în condiţii apropiate de rezonanţă ($\omega \approx \omega_c$). În aceste condiţii termenul al doilea din paranteză devine foarte mare, contribuind la mărirea eficienţei de transfer energetic de la câmpul electric spre electroni. Fizic, aceasta se explică prin aceea că amplitudinea oscilaţiei electronilor şi viteza lor într-un plan perpendicular

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pe câmpul magnetic cresc în timp, fiind limitate doar de ciocnirile cu atomii gazului sau cu pereţii incintei de descărcare.

Sintetizând ideile mai importante din cele prezentate în paragrafele precedente, se poate concluziona că, în funcţie de presiunea gazului "materie primă" şi de frecvenţa câmpului electric care furnizează energia necesară amorsării şi menţinerii stării de plasmă, străpungerea gazului poate fi controlată de trei mecanisme de bază: difuzie, mobilitate şi generarea de electroni secundari la electrozi sau în urma impactului cu pereţii incintei de descărcare.

La *presiuni* şi *frecvenţe foarte joase* străpungerea în câmp alternativ este foarte asemănătoare, până la analogie, cu străpungerea în curent continuu şi de aceea nu vom insista asupra ei.

La *presiuni joase* şi *frecvenţe mari*, atunci când drumul liber mediu al electronilor este mare în comparaţie cu dimensiunile incintei de descărcare şi probabilitatea de ionizare prin ciocnire electron-atom este mică, străpungerea gazului este controlată de *emisia secundară de electroni* de pe suprafaţa electrozilor (dacă descărcarea este în contact cu ei) sau a incintei în care se află gazul "materie primă". În acest caz este necesar ca semiperioada oscilaţiilor să fie mai mare decât timpul necesar electronilor să parcurgă distanţa dintre electrozi sau dintre pereţi, astfel încât mişcarea electronilor între cele două suprafeţe să fie în fază cu câmpul, iar energia cinetică dobândită de ei să fie suficient de mare pentru a produce emisia electronică secundară la impact electronic. De aceea, intensitatea câmpului de străpungere depinde aproape în exclusivitate de natura materialului electrozilor sau incintei şi de geometria constructivă a acesteia. Dacă peste câmpul electric se suprapune un câmp magnetic constant, suficient de intens pentru ca electronii să revină în locul unde au fost generaţi cu energia necesară emisiei secundare, atunci este posibil ca aprinderea descărcării să fie controlată doar de prezenţa electronilor secundari la un singur electrod sau la un singur perete.

La *presiuni mai mari* (aprox. 10^{-2} torr), atunci când frecvenţa de ciocnire devine mult mai mare decât frecvenţa câmpului şi amplitudinea oscilaţiei electronilor devine comparabilă cu dimensiunile incintei de descărcare, apare un nou mecanism de pierdere a electronilor datorită ciocnirii în fiecare semiperioadă a norului de electroni care se formează cu pereţii acesteia.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În aceste condiţii intensitatea câmpului electric necesar amorsării plasmei trebuie să fie mai mare pentru a compensa acest mecanism de pierdere iar străpungerea va fi în principal controlată de *mobilitatea electronilor*.

La *presiuni mai mari de* 10^{-2} *torr* şi frecvenţe din domeniul radio sau microundelor, atunci când drumul liber mediu al electronilor şi amplitudinea oscilaţiilor sunt mici în comparaţie cu dimensiunile incintei de descărcare, străpungerea gazului este determinată de fenomenul de *difuzie* a electronilor. Apariţia descărcării staţionare este condiţionată de stabilirea echilibrului dinamic între generarea de electroni prin ionizarea gazului de către electronii acceleraţi în câmpul electric şi scăderea numărului lor datorită difuziei (pierderile prin recombinare sunt semnificative doar în cazul concentraţiilor mari de sarcină). Experimental s-a constatat că mărirea distanţei dintre electrozi în anumite limite poate conduce la o micşorare a intensităţii câmpului electric necesar amorsării descărcării deoarece creşte probabilitatea ca un electron să ionizeze un atom înainte ca el să difuzeze la pereţii incintei. De asemenea, mai ales la presiuni mai coborâte (limita inferioară a domeniului precizat), suprapunerea unui câmp magnetic static peste câmpul electric alternativ are ca rezultat o micşorare a coeficientului de difuzie cu un factor $\nu_c^2 / (\nu_c^2 + \omega_c^2)$, şi deci o reducere a câmpului necesar străpungerii.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. G. BRĂTESCU, "*Fizica plasmei*". Ed. Did. Pedag., Bucureşti 1970.
2. N.A. KRALL şi A.V. TRIVELPIECE, "*Principles of Plasma Physics*". Mc Graw - Hill Book Comp., Inc. New York - London 1973.
3. I.I. POPESCU, I. IOVA şi E. TOADER, "*Fizica plasmei şi aplicaţii*". Ed. Ştiinţ. Encicl., Bucureşti 1981.
4. N. GHERBANOVSCHI şi Gh. PETRESCU, "*Descărcarea inelară*". Ed.Acad., Bucureşti 1983.
5. P. YANG and R. BARNES, "*A Low-Power Oxygen Inductively Coupled Plasma for Spectrochemical Analysis-III. Excitation Mechanism*". Spectrochim. Acta., 45B,157-165 (1990).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul IV

GENERAREA CÂMPURILOR ELECTRICE ALTERNATIVE

4.1 Generatoare de radiofrecvență

Deoarece prezentarea tuturor tipurilor de oscilatoare de radiofrecvență depășește cadrul prezentei lucrări, în paragrafele următoare vom prezenta doar câteva noțiuni de bază necesare înțelegerii funcționării acestora precum și tipurile de oscilatoare care prezintă interes din punctul de vedere al generatoarelor de plasmă.

4.1.1 Principii generale

Un aparat electronic care produce la ieșirea sa un semnal electric armonic este îndeobște cunoscut drept generator de semnale sinusoidale (oscilator). Dacă frecvența semnalului generat se încadrează în domeniul $3 \cdot 10^4$ - $3 \cdot 10^8$ Hz atunci este vorba de oscilații de radiofrecvență (unde radio). Oscilatoarele de radiofrecvență conțin ca parte caracteristică un circuit LC cu frecvența de rezonanță în domeniul considerat.

Se știe că dacă un condensator cu capacitatea C, încărcat cu o anumită cantitate de energie electrică, este conectat la bornele unei bobine cu inductanța L și rezistența de pierderi R, în circuitul format (circuit oscilant) vor lua naștere oscilații sinusoidale amortizate, cu frecvența:

$$f_o = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}} \tag{4.1}$$

Procesul periodic de transformare a energiei acumulate în câmpul electric al condensatorului în energie acumulată în câmpul magnetic al bobinei și invers poate avea loc numai atunci când este îndeplinită condiția:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$R < 2\sqrt{\frac{L}{C}} \tag{4.2}$$

Amortizarea oscilaţiilor se datorează pierderilor de energie prin efect Joule în rezistenţa de pierderi a bobinei şi rezistenţele conexiunilor electrice, viteza de atenuare a amplitudinii lor fiind cu atât mai mare cu cât aceste rezistenţe sunt mai mari. Intuiţia ne spune că dacă aceste pierderi de energie vor fi compensate într-un mod oarecare, procesul oscilatoriu poate continua un interval de timp oricât de lung fără ca amplitudinea oscilaţiilor să scadă. Practic există două posibilităţi de realizare a acestui deziderat:

- *compensarea* rezistenţei pozitive de pierderi cu un *efect de rezistenţă diferenţială negativă*;

- *pomparea* în circuit în fiecare perioadă a oscilaţiei a unei cantităţi de *energie egală cu cea disipată* în acelaşi interval de timp.

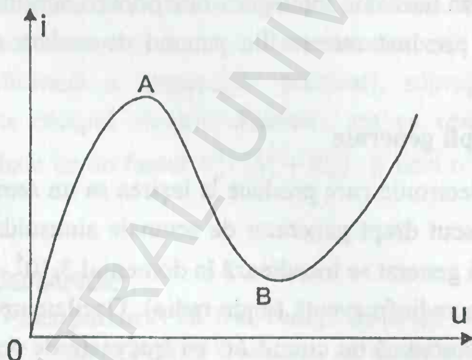


Fig.4.1 - Caracteristică volt-amperică cu o porţiune cu pantă negativă (AB).

Oscilatoarele cu rezistenţă diferenţială negativă au în schema lor un element de circuit (de exemplu dioda tunel) cu o caracteristică volt-amperică care are o porţiune cu pantă negativă (Fig.4.1). Dacă elementul de circuit este polarizat astfel încât punctul său static de funcţionare să fie pe porţiunea AB a acestei caracteristici, atunci efectul rezistenţei diferenţiale:

$$\frac{du}{di} = -\rho \tag{4.3}$$

care este negativă, poate compensa efectul de pierderi al rezistenţei pozitive.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În Fig.4.2 este prezentată schema unui circuit cu compensarea pierderilor, care va genera oscilații cu frecvența egală cu frecvența de rezonanță a circuitului oscilant derivație dacă este îndeplinită condiția:

$$\rho = \frac{L}{RC} \tag{4.4}$$

în care *L/RC* reprezintă chiar rezistența echivalentă de pierderi a circuitului oscilant.

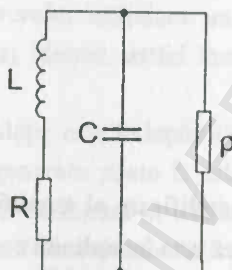


Fig.4.2 – Circuit oscilant cu element de compensare a pierderilor.

Oscilatoarele care se bazează pe introducerea în circuitul oscilant a unei cantități de energie egală cu cea pierdută se numesc *oscilatoare cu reacție*. Un oscilator se poate obține dintr-un amplificator (cu factorul de amplificare $\overline{A}$) prin aplicarea la intrarea sa a unei părți din semnalul de la ieșire. Acest proces se realizează cu ajutorul unei rețele electrice alcătuită din elemente pasive, numită rețea de reacție (Fig.4.3).

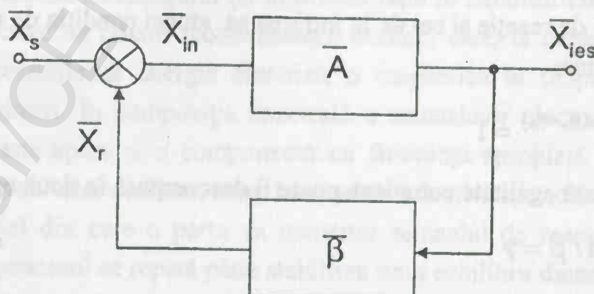


Fig.4.3 - Schema bloc a unui amplificator cu reacție

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Semnalul de reacţie este aplicat unui sumator care furnizează la ieşirea sa un semnal egal cu suma algebrică a semnalelor care se aplică la intrare. Dacă factorul de transfer al reţelei de reacţie este $\overline{\beta}$, atunci între mărimile fazoriale din circuit pot fi scrise relaţiile:

$$\overline{X}_{ieş} = \overline{A}\,\overline{X}_{in} \tag{4.5}$$

$$\overline{X}_{r} = \overline{\beta}\,\overline{X}_{ieş} \tag{4.6}$$

$$\overline{X}_{in} = \overline{X}_{s} + \overline{X}_{r} \tag{4.7}$$

$$\overline{A}_{r} = \frac{\overline{X}_{ieş}}{\overline{X}_{s}} = \frac{\overline{A}}{1-\overline{\beta A}} \tag{4.8}$$

în care $\overline{A}_r$ este factorul de amplificare al amplificatorului cu reacţie. Din ultima relaţie se poate observa că dacă este îndeplinită condiţia:

$$\overline{\beta A} = 1 \tag{4.9}$$

atunci, cel puţin teoretic, factorul de amplificare cu reacţie devine infinit, ceea înseamnă că poate exista un semnal la ieşirea amplificatorului cu reacţie chiar şi atunci când nu se aplică nici un semnal din exterior. Cu alte cuvinte amplificatorul devine el însuşi generator de oscilaţii. Condiţia (4.9) se mai numeşte *condiţia de oscilaţie a lui Barkhausen*. Dacă φ_a este defazajul dintre semnalul de la ieşirea amplificatorului şi cel de la intrarea sa, iar φ_b este defazajul dintre semnalul de la ieşirea reţelei de reacţie şi cel de la intrarea sa, atunci condiţia de oscilaţie poate fi scrisă sub forma:

$$\beta A e^{j(\varphi_a+\varphi_b)} = 1 \tag{4.10}$$

Această egalitate complexă poate fi descompusă în două egalităţi reale:

$$A = 1/\beta = \gamma \tag{4.11}$$

şi

$$\varphi_a + \varphi_b = 2k\pi \tag{4.12}$$

unde γ este atenuarea reţelei de reacţie şi $k = 0,1,2....$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Condiţia (4.11) reprezintă necesitatea ca atenuarea introdusă de reţeaua de reacţie să fie compensată de amplificator (*condiţia de amplitudine*) iar relaţia (4.12) arată că suma defazajelor introduse de amplificator şi reţeaua de reacţie trebuie să fie un multiplu întreg de 2π, adică semnalul de reacţie trebuie să fie în fază cu semnalul de intrare (*condiţia de fază*). Reacţia în care semnalul de reacţie este în fază cu semnalul de intrare se numeşte *reacţie pozitivă.*

În cazul oscilatoarelor de radiofrecvenţă cu reacţie sarcina şi reţeaua de reacţie sunt circuite rezonante LC care determină şi frecvenţa oscilaţiilor generate. Elementul activ al amplificatorului introduce un defazaj de 180° iar reţeaua de reacţie mai adaugă un defazaj identic, astfel încât să fie îndeplinită condiţia de oscilaţie.

Dacă condiţia de oscilaţie este îndeplinită, relaţia (4.8) ne lasă să credem că amplitudinea oscilaţiilor generate poate fi oricât de mare. Ea a fost obţinută considerând că între tensiunea de intrare şi tensiunea de ieşire a amplificatorului există o dependenţă liniară indiferent de nivelul semnalului de intrare. În realitate, caracteristica de transfer a elementului activ din amplificator nu este liniară decât pe un domeniu limitat de amplitudini ale semnalului de intrare, peste care devine neliniară şi, oricât de mare ar fi amplitudinea semnalului de intrare, amplitudinea semnalului de ieşire rămâne constantă. Cu alte cuvinte, neliniaritatea caracteristicii de transfer a elementului activ este cea care limitează amplitudinea oscilaţiilor generate. Apoi, se mai poate pune întrebarea: dacă la intrarea amplificatorului cu reacţie pozitivă care îndeplineşte condiţia (4.10) nu se aplică nici un semnal din exterior, atunci ce amplifică amplificatorul? Răspunsul poate fi dat gândindu-ne la faptul că în schema oscilatorului (şi în primul rând în circuitul său oscilant) există elemente reactive de circuit (condensatori, bobine) care, la cuplarea tensiunii de alimentare, acumulează energie electrică şi magnetică în timpul aşa-numitelor procese tranzitorii. În compoziţia spectrală a semnalelor electrice care însoţesc aceste fenomene apare şi o componentă cu frecvenţa apropiată de frecvenţa de rezonanţă a circuitului oscilant, care, în virtutea selectivităţii acestuia, va constitui semnalul iniţial din care o parte va constitui semnalul de reacţie. Acesta va fi amplificat şi procesul se repetă până stabilirea unui echilibru dinamic între energia disipată în elementele active din circuit şi energia absorbită de la sursa de alimentare în curent continuu.

Deoarece de oscilatoarele de putere medie şi mare construite special pentru generarea plasmelor cuplate inductiv şi capacitiv ne vom ocupa în

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

paragrafele 4.1.2 şi 4.1.3, vom face referire în continuare la o altă categorie de oscilatoare cu reacţie folosite în generatoarele de plasmă de radiofrecvenţă şi anume la oscilatoarele pilotate cu cristal de cuarţ, funcţionarea cărora se bazează pe efectul piezoelectric. Unui astfel de cristal i se poate asocia o schemă electrică echivalentă ca cea din Fig.4.4.

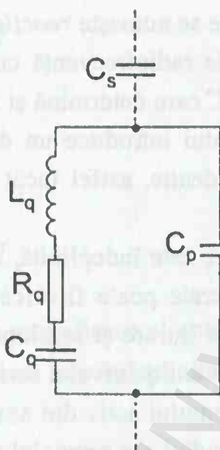


Fig.4.4 - Circuitul echivalent al unui cristal de cuarţ.

Este vorba despre un circuit oscilant serie, valorile elementelor de circuit fiind determinate de proprietăţile mecanice ale cristalului: inductanţa L_q - de masă, capacitatea C_q - de elasticitate şi rezistenţa de pierderi R_q - de frecările mecanice. Capacitatea C_p reprezintă capacitatea dintre electrozii plani între care se află cristalul, prin intermediul cărora cristalul se poate conecta în circuitul electric.

Analizând comportarea acestui circuit în funcţie de frecvenţa semnalului aplicat (Fig.4.5) se poate observa că impedanţa sa are două puncte de extrem, corespunzătoare la două frecvenţa de rezonanţă:

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_q C_q}} \tag{4.13}$$

şi

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_q \dfrac{C_p C_q}{C_p + C_q}}} = f_s\sqrt{1 + \frac{C_q}{C_p}} \tag{4.14}$$

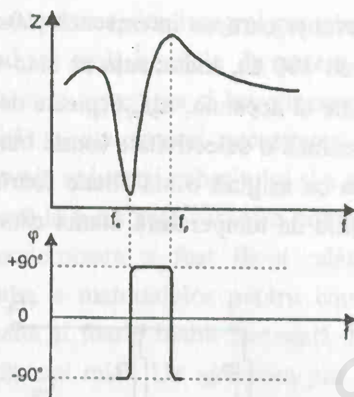


Fig.4.5 - Dependența de fază a impedanței și defazajului circuitului echivalent.

Prima dintre acestea reprezintă frecvența de rezonanță a circuitului serie, iar cea de a doua (frecvența paralel) este frecvența la care reactanța inductanței L_q devine egală cu reactanța capacității echivalente serie formată din C_q și C_p. În deducerea relațiilor (4.13) și (4.14) s-a neglijat contribuția rezistenței de pierderi R_q în expresiile frecvențelor de rezonanță deoarece valoarea ei este mult mai mică decât reactanța inductivă ωL_q. Din dependența de frecvență a defazajului tensiune-curent (Fig.4.5) se vede că pentru frecvențe cuprinse între f_s și f_p comportamentul circuitului este inductiv și în afara acestui domeniu el devine capacitiv.

Deoarece raportul C_q/C_p poate lua valori în domeniul 10^{-3}-10^{-5}, cele două frecvențe sunt foarte apropiate, diferența dintre ele:

$$f_p - f_s = \frac{1}{2} f_s \frac{C_q}{C_p} \tag{4.15}$$

fiind de cele mai multe ori mai mică decât 1%. Deoarece la frecvența paralel funcționarea cristalului este foarte instabilă, în practică, în serie cu cristalul se conectează o capacitate C_s numită capacitate de sarcină (între linii punctate în Fig.4.4), care deplasează frecvența paralel înspre cea serie, astfel încât diferența dintre ele devine:

$$f'_p - f_s = \frac{1}{2} f_s \frac{C_q}{C_p + C_s} \tag{4.16}$$

Valoarea capacității C_s se alege de 3-4 ori mai mare decât valoarea lui C_p pentru a asigura funcționarea stabilă a cristalului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În domeniul de frecvențe care ne interesează (10-50 MHz) rezistența de pierderi a cristalului este sub 100 Ω, inductanța sa este de ordinul 10^{-2}-10^{-3} H, astfel încât factorul de calitate al acestuia, $\omega_s L_q/R_q$, este de ordinul 10^4-10^5. Acest factor de calitate ridicat înseamnă o selectivitate foarte bună a circuitului oscilant echivalent al cuarțului, ceea ce asigură o stabilitate foarte bună a frecvenței de oscilație în raport cu variațiile de temperatură atunci când este folosit ca circuit oscilant în oscilatoare.

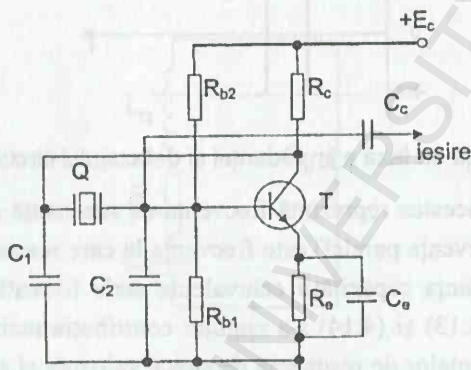


Fig.4.6 - Oscilator cu cuarț de tip Pierce.

Deoarece oscilatoarele pilotate cu cristal de cuarț de multe ori se folosesc ca prim etaj în generatoarele de plasmă de putere medie sau mare (10^2-10^3 W) prezentăm în continuare un exemplu de astfel de oscilator (Fig.4.6). Este vorba despre un oscilator Pierce cu tranzistor bipolar care poate lucra fie ca oscilator Colpitts, fie ca oscilator Clapp, cristalul oscilând pe frecvența de rezonanță serie. Pentru a lucra ca oscilator Clapp este necesar ca $C_1, C_2 \geq C_q$, pentru stabilitatea maximă a frecvenței de oscilație alegându-se situația $C_1=C_2$. În această situație condiția de amorsare a oscilațiilor este:

$$\frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \leq \frac{1}{4\pi f_s}\sqrt{\frac{g_m}{R_q}} \qquad (4.17)$$

în care g_m este panta de semnal mic a tranzistorului.

4.1.2 Generatoare de plasmă cuplată inductiv

Multă vreme drept generatoare pentru obținerea plasmei cuplate inductiv au fost folosite generatoare de mare putere (5 - 10 kW) utilizate în stațiile de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

emisie radio. Acestea erau concepute integral pe tuburi electronice, fiind foarte voluminoase şi depăşind cu mult nivelele de putere necesare pentru generarea plasmei. În momentul în care generarea şi întreţinerea plasmei cuplate inductiv a început să fie stăpânită şi s-a impus necesitatea construcţiei unor aparate comerciale, s-a simţit nevoia reducerii gabaritului şi a găsirii unor soluţii pentru ca plasma să poată fi generată la o distanţă oarecare faţă de generator. Un prim pas în această tentativă de modernizare a fost făcut odată cu punerea la punct a tehnologiilor de fabricaţie a materialelor pentru componentele care trebuie să reziste la tensiuni de înaltă şi foarte înaltă frecvenţă de ordinul kilovolţilor şi, în plus, să aibă pierderi cât mai mici. Un al doilea pas l-a însemnat îmbunătăţirea capacităţii de disipare de putere în înaltă frecvenţă a componentelor semiconductoare, astfel încât au putut fi realizate generatoare cu puteri de până la 2 kW cu dimensiuni mici şi complet lipsite de tuburi electronice. Cu toate acestea şi în prezent pentru generarea plasmelor cu puteri consumate mai mari, în etajul final (de putere) al unui generator de plasmă se mai folosesc tuburi electronice. Pentru realizarea unei mobilităţi mai mari a plasmei şi a posibilităţii de generare a ei la o distanţă oarecare de generator, semnalul de radiofrecvenţă poate fi transmis bobinei de întreţinere a plasmei printr-un cablu cu pierderi mici, bobina fiind precedată de o reţea de adaptare ("match box").

Pentru obţinerea plasmelor de radiofrecvenţă se folosesc în general două tipuri de generatoare: generatoare de radiofrecvenţă autooscilante şi amplificatoare de radiofrecvenţă cu mai multe etaje, semnalul iniţial fiind generat de către un oscilator comandat cu cristal de cuarţ. În generatoarele autooscilante bobina de sarcină face parte integrantă din circuitul oscilant al oscilatorului şi, pentru realizarea transferului maxim de putere de la generator către plasmă, se foloseşte metoda adaptării impedanţei de ieşire a generatorului la impedanţa plasmei prin utilizarea unor elemente de circuit reglabile (de obicei condensatori). În acest caz, amorsarea plasmei este însoţită de modificarea frecvenţei oscilaţiilor generate, fiind necesară încadrarea frecvenţelor cu şi fără plasmă într-o bandă de frecvenţe alocată aplicaţiilor industriale. În cazul amplificatoarelor precedate de oscilatoare comandate cu cristal de cuarţ frecvenţa de oscilaţie este fixă, semnalul este transmis prin cablu către ansamblul reţea de adaptare-plasmă, reglarea maximului de putere transmisă realizându-se printr-o reţea de reacţie care acţionează asupra unui element reglabil din circuitul de ieşire al amplificatorului final.

BOLYAI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indiferent de tipul de generator folosit, ***condiţia care trebuie realizată*** pentru generarea unei plasme cuplate inductiv este aceeaşi: *o diferenţă de potenţial de radiofrecvenţă cât mai înaltă între extremităţile unei bobine şi capacitatea de a furniza o putere de regulă mai mare de 500 W plasmei amorsate în acea bobină.*

Generatorul realizat pentru amorsarea şi întreţinerea unei plasme cuplate inductiv a cărui schemă de principiu este prezentată în Fig.4.7, are la bază un oscilator Colpitts care lucrează la frecvenţa de 27,12 MHz. Elementul activ fiind o triodă de mare putere (de tip ГУ 59B), generatorul poate întreţine plasme cuplate inductiv cu puteri consumate de până la 3 kW, cu tensiuni anodice cuprinse între 2000 şi 3600 V. În schemă, între linii punctate au fost reprezentate capacităţile parazite ale triodei.

Acest tip de oscilator intră foarte uşor în regim de oscilaţii sinusoidale, nu are tendinţa să oscileze pe frecvenţe superioare dictate de capacităţile parazite, poate fi folosit până la 150 MHz şi asigură un transfer de 50-60% al puterii către plasmă. Condensatorii C_1 şi C_2 ai circuitului oscilant au capacitatea reglabilă şi sunt folosiţi atât pentru a realiza o diferenţă de potenţial ridicată între extremităţile bobinei circuitului oscilant cât şi o adaptare bună între impedanţa de ieşire a oscilatorului şi impedanţa plasmei. De asemenea, cu ajutorul lor poate fi ajustată valoarea frecvenţei de oscilaţie astfel încât să se încadreze în limitele 27,12 MHz ± 0,6%.

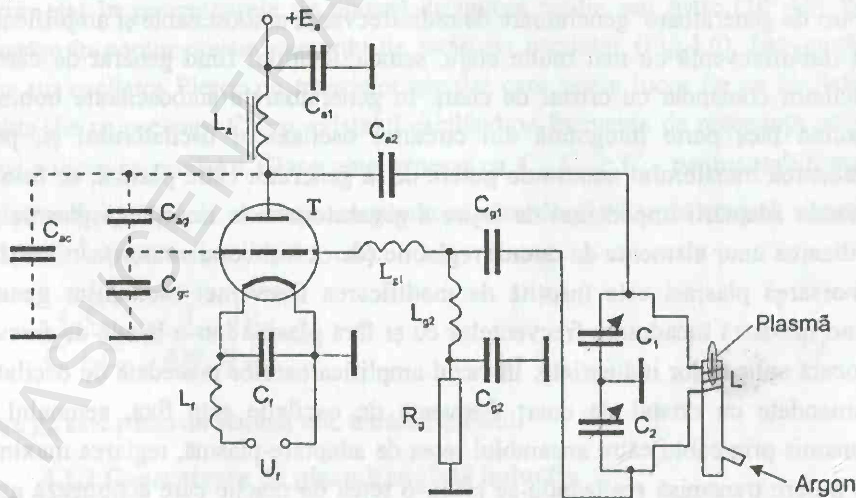


Fig.4.7 - Oscilator Colpitts pentru ICP.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din analiza pe baza schemelor echivalente la variaţii ale oscilatorului, se pot determina parametrii funcţionali ai acestuia: frecvenţa oscilaţiilor generate, condiţia de amorsare a oscilaţiilor şi efectul de rezistenţă negativă introdus de elementul activ (trioda). În absenţa plasmei acestea sunt date de relaţiile:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{L\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}}}\sqrt{1+\frac{r}{R_i}\frac{C_2}{C_1+C_2}} \tag{4.18}$$

$$\mu \geq \frac{C_2}{C_1} + \frac{C_1+C_2}{L}R_i r \tag{4.19}$$

şi

$$r_n \cong -\frac{\mu}{\omega_o^2 R_i C_1 C_2} \tag{4.20}$$

În relaţiile precedente r este rezistenţa de pierderi a bobinei circuitului oscilant, R_i şi μ_i sunt rezistenţa internă, respectiv factorul de amplificare ale triodei şi ω_o este frecvenţa unghiulară de rezonanţă a circuitului oscilant, $\omega_o = 1/\sqrt{LC_1C_2/(C_1+C_2)}$. Inegalitatea (4.19) reprezintă relaţia care trebuie să existe între valorile elementelor de circuit şi parametrii elementului activ, astfel încât la conectarea înaltei tensiuni de alimentare anodică, amplificatorul cu reacţie pozitivă să intre în regim de autooscilaţie. Având în vedere valorile concrete ale elementelor de circuit, în deducerea relaţiilor precedente s-a neglijat efectul capacităţilor parazite ale triodei.

Pentru a se obţine plasma cuplată inductiv gazul "materie primă" se introduce tangenţial în tubul de descărcare şi, după cum se va arăta în capitolul următor, ea poate fi asimilată cu o bobină unispiră cu inductanţa L_p şi rezistenţa R_p, cuplată inductiv cu bobina circuitului oscilant. Plasma nu umple interiorul bobinei cu inductanţa L pe toată lungimea ei şi de aceea, formal, vom considera că ea este alcătuită din două bobine conectate în serie: o bobină cu inductanţa L_1 şi rezistenţa de pierderi r_1, fără plasmă şi o bobină cu inductanţa L_2 şi rezistenţa de pierderi r_2 cuplată inductiv cu plasma Schema electrică echivalentă a porţiunii de bobină care conţine plasma este prezentată în Fig.4.8. Factorul de cuplaj bobina de cuplaj şi plasmă este $k = M/\sqrt{L_2L_p}$, unde M este inductanţa mutuală. Ca urmare a acestui

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cuplaj impedanţa circuitului oscilant se va modifica, la rezistenţa şi inductanţa sa adăugându-se rezistenţa şi inductanţa reflectate din circuitul echivalent al plasmei.

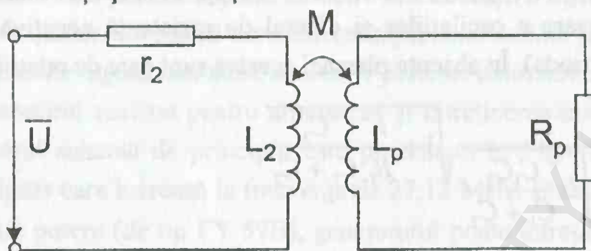


Fig.4.8 - Cuplajul inductiv bobină-plasmă.

Astfel, expresiile rezistenţei şi inductanţei echivalente ale porţiunii de bobină cuplată cu plasma vor fi:

$$R_e = r_2 + k^2 R_p \frac{L}{L_p} \frac{1}{1+\frac{R_p^2}{\omega^2 L_p^2}} = r_2 + R_{pr} \tag{4.21}$$

$$L_e = L_2\left[1-k^2\Big/\left(1+\frac{R_p^2}{\omega^2 L_p^2}\right)\right] = L_2 + L_{pr} \tag{4.22}$$

în care R_{pr} şi L_{pr} sunt rezistenţa şi inductanţa reflectate din circuitul plasmei în circuitul oscilant. Se poate observa că prezenţa plasmei în bobina circuitului oscilant determină pe de o parte o creştere a rezistenţei echivalente de pierderi iar pe de alta, o micşorare a inductanţei echivalente ale circuitului oscilant. Creşterea rezistenţei este concretizată printr-o mărire a puterii absorbite de oscilator de la sursa de alimentare, în timp ce micşorarea inductanţei conduce la o creştere a frecvenţei oscilaţiilor generate în comparaţie cu situaţia în care plasma nu era prezentă în bobină. Expresia acesteia poate fi obţinută din relaţia (4.18) în care r se înlocuieşte cu r_1+R_e şi L cu L_1+L_e. Se poate observa că atât micşorarea inductanţei cât şi mărirea rezistenţei contribuie la creşterea frecvenţei de oscilaţie.

Această variaţie a frecvenţei de oscilaţie poate fi un dezavantaj al acestui tip de oscilator, dar el este compensat de avantajul stabilizării automate a puterii absorbite de plasmă, avantaj care va fi demonstrat în continuare. Orice se petrece cu plasma în interiorul unor limite relativ largi, impedanţa circuitului oscilant la frecvenţa de rezonanţă rămâne maximă. De aceea, spre deosebire de alte

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

generatoare, în acesta nu este necesar un circuit suplimentar de adaptare a impedanței de ieșire a oscilatorului la impedanța de sarcină.

Stabilizarea puterii în plasmă se bazează tocmai pe faptul că plasma nu ocupă interiorul bobinei pe toată lungimea ei. Dacă se notează cu λ raportul L_c/L_1 și se neglijează rezistența de pierderi în raport cu rezistența reflectată de plasmă, atunci, factorul de calitate a porțiunii de bobină cuplată cu plasma va fi:

$$Q \approx \frac{1}{R_{pr}}\sqrt{\frac{L_1}{C}}\frac{\lambda}{\sqrt{1+\lambda}} \tag{4.22}$$

în care $C = C_1C_2/(C_1 + C_2)$.

Puterea disipată în plasmă poate fi aproximată cu ajutorul expresiei:

$$P_p \approx \alpha U^2 R_{pr} C / L_1(1+\lambda) \tag{4.23}$$

în care α este o constantă pozitivă și subunitară și reprezintă o măsură a eficienței transferului de putere spre plasmă, iar U este tensiunea efectivă de radiofrecvență furnizată de generator și care poate fi considerată constantă. Eliminând R_{pr} din relațiile precedente rezultă:

$$Q \approx \alpha\sqrt{\frac{C}{L_1}\frac{U^2}{P_p}\frac{\lambda}{(1+\lambda)^{3/2}}} \tag{4.24}$$

Presupunând că α este cunoscut și considerând puterea în plasmă ca parametru, funcția $Q = f(\lambda)$ prezintă un maxim pentru $\lambda = 2$.

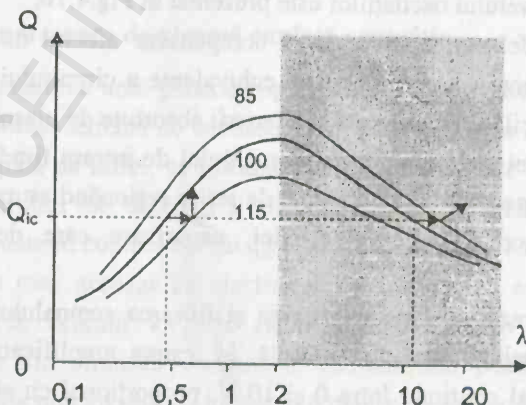


Fig.4.9 - Pincipiul stabilizării puterii în plasmă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În Fig.4.9 este prezentată o familie de astfel de caracteristici pentru trei valori ale puterii în plasmă exprimate în unități relative. Atâta timp cât punctul de funcționare rămâne pe aceeași curbă, puterea consumată nu se modifică. Aparent pentru o valoare a lui Q există două valori posibile ale lui λ pentru care funcționarea este posibilă. Se poate însă arăta că numai punctul corespunzător lui $\lambda < 2$ este un punct de funcționare stabil.

Să presupunem că la un moment dat factorul de cuplaj k scade ușor. Aceasta determină o creștere a lui L_e (vezi relația 4.22), deci și a lui λ, și o deplasare pe orizontală a punctului de funcționare spre curba corespunzătoare unei puteri mai mari. Creșterea puterii împiedică scăderea în continuare a factorului de cuplaj și determină deplasarea pe verticală a punctului de funcționare practic pe curba inițială, dar la o valoare mai mare a factorului de calitate. Dacă punctul de funcționare este în partea dreaptă a maximului, o descreștere a factorului de cuplaj va provoca tot o deplasare tot pe orizontală a punctului de funcționare dar spre o curbă corespunzătoare unei puteri mai mici, determinând descreșterea în continuare a lui k. Astfel, punctul de funcționare nu mai poate reveni pe curba inițială și deci nu se mai poate vorbi despre o stabilizare a puterii în plasmă. Prin analogie se poate arăta că dacă punctul de funcționare din stânga maximului se deplasează inițial spre valori mai mici ale lui λ el va reveni pe curba corespunzătoare puterii inițiale.

Pentru obținerea unei stabilități și mai mari a puterii absorbite de plasmă se poate realiza și stabilizarea nivelului oscilațiilor de radiofrecvență. Un exemplu de stabilizator al nivelului oscilațiilor este prezentat în Fig.4.10.

El este astfel conceput încât să compenseze efectul micilor variații de impedanță ale plasmei asupra impedaței echivalente a circuitului oscilant și deci asupra nivelului oscilațiilor generate și a puterii absorbite de plasmă. El se bazează pe principiul reacției negative, nivelul semnalului de intrare fiind proporțional cu nivelul oscilațiilor generate, iar semnalul de ieșire acționând asupra grupului R_gC_g de negativare automată a grilei triodei, negativare care determină nivelul oscilațiilor.

Semnalul rezultat după redresarea și filtrarea semnalului de intrare este comparat cu o tensiune fixă de referință, la ieșirea amplificatorului de eroare rezultând un semnal continuu între 0 și 10 V, proporțional cu abaterea nivelului oscilațiilor de radiofrecvență de la valoarea de regim staționar. Un convertor

BOU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

curent continuu-curent continuu îl transformă tot într-un semnal continuu dar negativ şi cu o tensiune multiplicată de aproximativ 10 ori. Prin intermediul unui montaj Darlington al cărui element final este un tranzistor de comutaţie de putere, acest semnal va comanda variaţia potenţialului grilei astfel încât nivelul oscilaţiilor generate să revină la cel iniţial.

Deoarece variaţiile potenţialului grilei triodei determinate de variaţiile nivelului oscilaţiilor de radiofrecvenţă se petrec în sens contrar în absenţa şi respectiv prezenţa plasmei, funcţionarea stabilizatorului este condiţionată de prezenţa plasmei, prin intermediul unui detector de radiaţie cu fototranzistor.

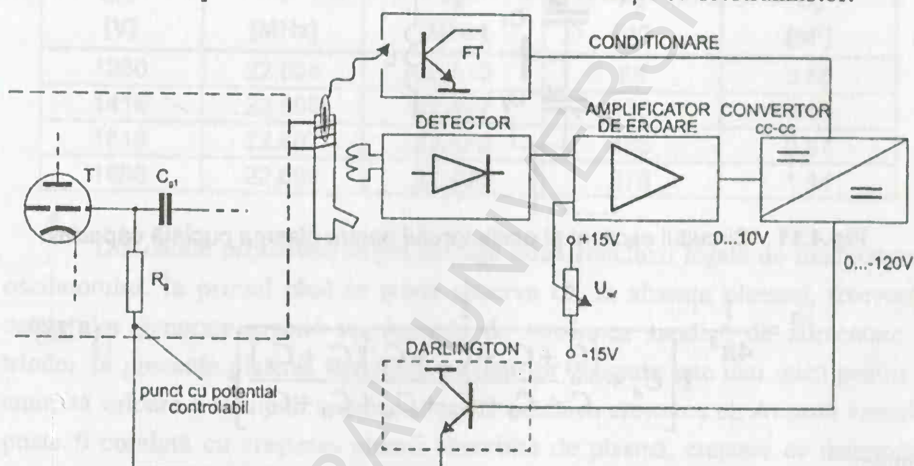


Fig.4.10 - Stabilizarea nivelului oscilaţiilor de radiofrecvenţă la generatorul de plasmă cuplată inductiv.

4.1.3 Generatoare de plasmă cuplată capacitiv

Pentru generarea unei plasme cuplate capacitiv de putere medie (100-500 W) s-a folosit aceeaşi schemă de oscilator ca şi pentru plasma cuplată inductiv cu deosebirea, esenţială de altfel, că plasma este întreţinută între un electrod ascuţit aflat în interiorul unui tub de cuarţ şi un contraelectrod inelar aflat în exteriorul acestuia. Plasma este în contact numai cu electrodul ascuţit. Pentru amorsarea unei astfel de plasme este necesar ca electrodul de susţinere a ei să se afle la un potenţial înalt (de ordinul kV) de radiofrecvenţă. Pentru realizarea acestui deziderat bobina din circuitul oscilant al oscilatorului pentru plasma cuplată inductiv a fost înlocuită cu una cu inductanţă mai mare, având un număr sporit de spire, electrodul de susţinere a plasmei fiind conectat la extremitatea cu potenţial

mai înalt al ei. În Fig.4.11 este prezentată doar partea modificată a oscilatorului, restul schemei rămânând nemodificată.

Pe baza schemei echivalente la variaţii a oscilatorului se obţine următoarea relaţie pentru frecvenţa de oscilaţie:

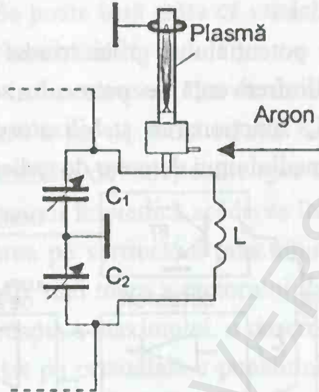


Fig.4.11 - Circuitul oscilant al oscilatorului pentru plasma cuplată capacitiv.

$$f^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{L\left[C_A + \frac{(C_1 + C_p + C_{ac} + C_C)(C_2 + C_B)}{C_1 + C_2 + C_p + C_{ac} + C_B + C_C}\right]} \tag{4.25}$$

unde:

$$C_A = \frac{C_{g1} C_{ag}}{C_{g1} + C_{ag} + C_{gc}} \tag{4.26}$$

$$C_B = \frac{C_{g1} C_{gc}}{C_{g1} + C_{ag} + C_{gc}} \tag{4.27}$$

$$C_C = \frac{C_{ag} C_{gc}}{C_{g1} + C_{ag} + C_{gc}} \tag{4.28}$$

şi C_p este capacitatea plasmei. Această capacitate poate fi calculată din formula (4.25) cu condiţia cunoaşterii valorilor celorlalte mărimi din ea. Pentru o mai exactă determinare a capacităţii plasmei, în deducerea relaţiilor precedente s-a ţinut seama şi de capacităţile parazite ale triodei.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezultatele măsurătorilor şi calculelor parametrilor oscilatorului sunt prezentate în Tabelul 4.1, în care f şi f_p reprezintă frecvenţa oscilaţiilor generate în absenţa plasmei şi respectiv în prezenţa ei, P_p reprezintă puterea absorbită de plasmă şi C_p capacitatea plasmei. Puterea transferată de la oscilator către plasmă (puterea utilă) poate fi evaluată cu o precizie de ±10% (în care sunt incluse erorile de metodă şi de măsurare) prin diferenţa dintre puterea consumată de la sursa de tensiune continuă anodică în prezenţa plasmei şi puterea consumată în absenţa ei.

Tabelul 4.1 - Parametrii funcţionali ai oscilatorului pentru CCP

Ea [V]	*f* [MHz]	f_p [MHz]	P_p [W]	C_p [pF]
1260	22.604	22.510	85	0.55
1416	22.606	22.497	135	0.65
1618	22.607	22.470	185	0.87
1888	22.609	22.436	275	1.14

Din datele prezentate se pot extrage două concluzii legate de funcţionarea oscilatorului. În primul rând se poate observa că, în absenţa plasmei, frecvenţa oscilaţiilor generate practic nu depinde de tensiunea anodică de alimentare a triodei. În prezenţa plasmei frecvenţa oscilaţiilor generate este mai mică pentru o anumită valoare a tensiunii anodice şi scade odată cu creşterea ei. Această variaţie poate fi corelată cu creşterea puterii absorbite de plasmă, creştere ce determină mărirea gradului de ionizare a plasmei şi deci a capacităţii ei electrice. În al doilea rând, se vede că dependenţa puterii absorbite de plasmă de tensiunea anodică este practic lineară (Fig.4.12).

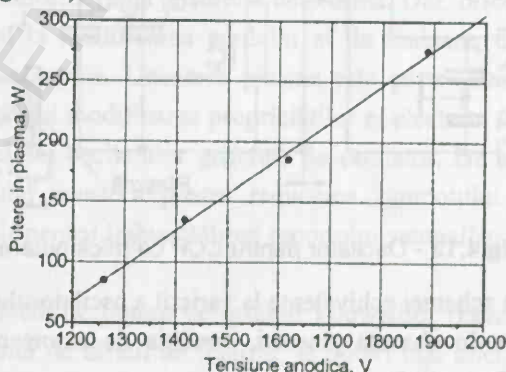


Fig.4.12 - Dependenţa puterii în plasmă de tensiunea anodică.

Pentru generarea unei plasme de radiofrecvenţă cuplată capacitiv de mică putere la presiune atmosferică s-a realizat un oscilator cu reacţie inductivă şi circuit acordat în grilă, a cărui schemă de principiu este arătată în Fig.4.13.

Elementul activ este o pentodă tip ГУ 50. Oscilatorul, deşi are la bază o schemă comună, are câteva particularităţi care derivă din scopul pentru care a fost construit. Astfel, pentru diminuarea efectului zgomotelor de joasă frecvenţă asupra stabilităţii şi zgomotului de fond al plasmei, tensiunile anodică, pentru alimentarea grilei ecran şi filamentului sunt furnizate de surse stabilizate. De asemenea, în circuitul de alimentare a filamentului şi cel de polarizare a grilei ecran au fost prevăzute celule de filtrare (R_fC_f, respectiv $R_{g2}C_{g2}$). Pentru realizarea adaptării impedanţei de ieşire a generatorului la impedanţa plasmei se folosesc elemente de circuit reglabile chiar în timpul funcţionării. Astfel bobinele cu cuplaj variabil L_1L_2 şi condensatorul variabil C_v fac posibilă reglarea nivelului reacţiei pozitive şi a punctului de funcţionare a elementului activ (pentoda) şi implicit a impedanţei de ieşire a oscilatorului. Impedanţa plasmei poate fi modificată prin reglarea distanţei dintre electrodul de susţinere şi contraelectrodului inelar (vezi Fig.4.13). Toate aceste elemente de circuit, împreună cu alegerea corespunzătoare a grupului de negativare automată R_gC_g, fac posibil lucrul oscilatorului în condiţii de adaptare.

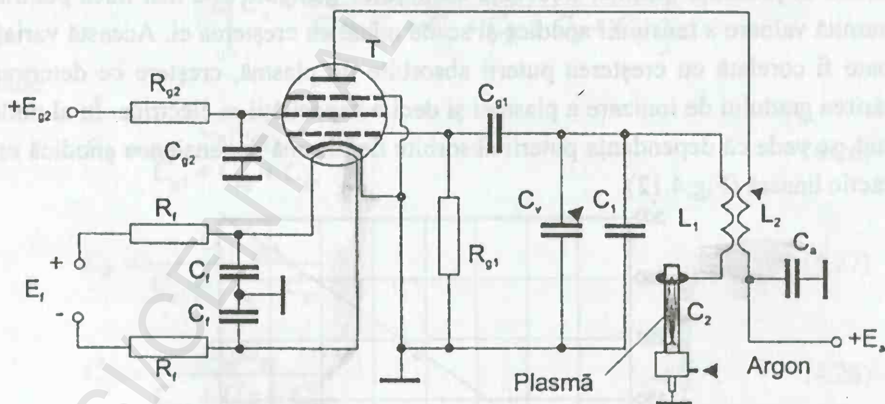


Fig.4.13 - Oscilator pentru CCP de mică putere.

Din analiza schemei echivalente la variaţii a oscilatorului rezultă frecvenţa oscilaţiilor generate în absenţa plasmei, condiţia de amorsare a oscilaţiilor şi efectul de rezistenţă negativă:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$f^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{1}{L_2 C\left(1 + \frac{L_1}{L_2}\frac{r_{2e}}{R_i}\right)} \tag{4.29}$$

$$\mu \geq \frac{C_{1v} r_{2e} R_i}{M} + \frac{M C_{1v}}{L_2 C} \tag{4.30}$$

$$r_n = \frac{R_i}{\mu}\frac{L_2}{M} \tag{4.31}$$

unde: $C = C_{1v}C_2/(C_{1v} + C_2)$, $r_{2e} = r_2 + 1/\omega_2 C_{1v}^2 R_g$, r_2 este rezistența de pierderi a bobinei L_2, M este inductanța mutuală dintre bobinele cu cuplaj variabil iar R_i și μ sunt rezistența internă, respectiv factorul de amplificare ale pentodei.

Valoarea frecvenței este de 12,13 MHz înainte de amorsarea plasmei și 12,10 MHz după aceea, în condițiile unei tensiuni anodice E_a = 1000 V și unei tensiuni a grilei ecran E_{g2} = 150V. Această scădere a frecvenței se datorează creșterii capacității dintre electrodul ascuțit și contraelectrod (notată cu C_2 în Fig.4.13) în prezența plasmei. Capacitatea plasmei se datorează separării sarcinilor pozitive de cele negative, datorită mobilității mult mai mici a ionilor pozitivi în comparație cu electronii. Puterea absorbită de plasmă de la oscilator poate fi controlată în domeniul 10 - 45 W prin modificarea tensiunii anodice.

Una dintre cerințele importante ale unei surse spectrale este stabilitatea sa din punct de vedere al radiației emise. Aceasta este legată direct de constanța în timp a puterii de radiofrecvență absorbită de plasmă. Dar, orice variație de putere în plasmă conduce la modificarea gradului ei de ionizare, deci la modificarea proprietăților sale electrice. Deoarece plasma este parte intrinsecă a circuitului oscilant al oscilatorului modificarea proprietăților ei electrice va conduce implicit la variații ale nivelului oscilațiilor generate de oscilator. De aceea este necesară stabilizarea nivelului acestora pentru reducerea zgomotului propriu al sursei spectrale și implicit pentru îmbunătățirea raportului semnal/zgomot al semnalului măsurat.

Dacă la nivele de putere de ordinul kilowaților (cazul ICP) o astfel de stabilizare este destul de dificil de realizat, la puteri mai mici ea este realizabilă fără eforturi deosebite. Astfel în Fig.4.14 este prezentat modul de realizare a

BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

stabilizării nivelului oscilațiilor generate de către oscilatorul descris anterior (în schemă sunt indicate doar modificările aduse acestuia).

În fapt este vorba despre o rețea de reacție negativă în curent continuu care, atunci când nivelul oscilațiilor de radiofrecvență tinde să crească va determina o scădere a lui și invers. Semnalul de reacție este o tensiune continuă aplicată pe grila de comandă a pentodei, punctul din care se pot controla cel mai bine fenomenele din circuit. Această tensiune este obținută prin detecția unui semnal proporțional cu nivelul tensiunii de radiofrecvență, semnal cules cu ajutorul bobinei *L*, cuplată inductiv cu bobina L_1 din circuitul oscilant. La ieșirea detectorului format din dioda *D*, rezistența *R* și condensatorul *C* se obține o tensiune continuă care este aplicată pe borna inversoare a unui amplificator diferențial comparator. Ea este comparată cu o tensiune de referință furnizată de o sursă stabilizată de tensiune continuă iar tensiunea de la ieșirea comparatorului este aplicată pe rezistența R_g din circuitul grilei de comandă, comandând modificarea potențialului acesteia astfel încât nivelul oscilațiilor generate să revină la cel inițial.

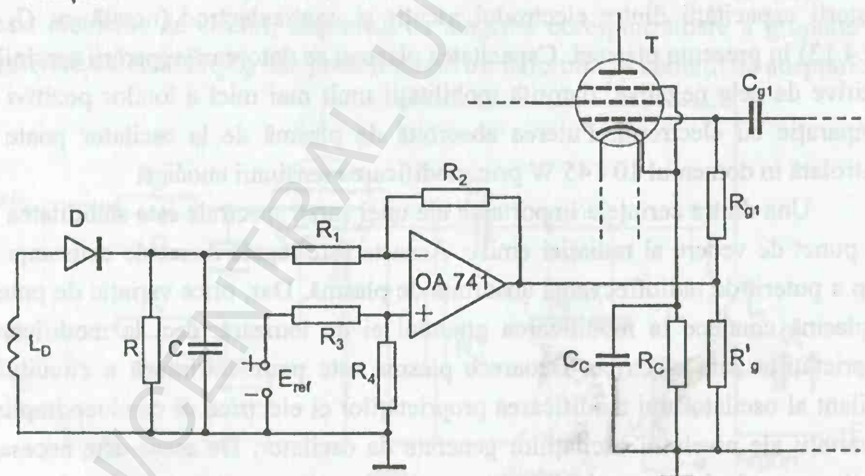


Fig.4.14 - Stabilizarea nivelului oscilațiilor generate.

Eficiența stabilizării poate fi estimată măsurând nivelul zgomotului cu diferite frecvențe suprapus peste oscilațiile armonice. Măsurarea se poate realiza cu ajutorul unui voltmetru cu detecție sincronă la intrarea căruia se aplică semnalul rezultat în urma detecției realizate ca și în cazul stabilizării, iar ca referință se

aplică un semnal cu frecvență variabilă de la un generator de audiofrecvență. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în graficele din Fig.4.15.

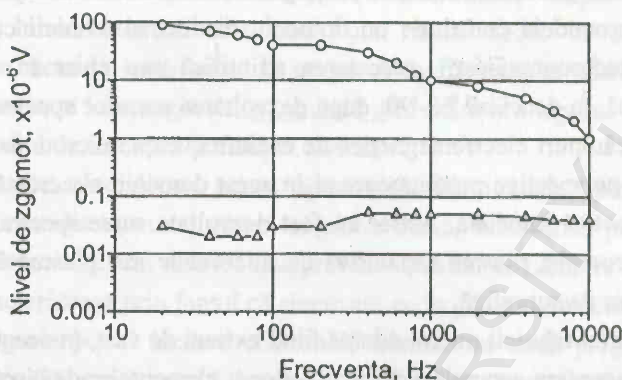


Fig.4.15 - Dependența de frecvență a nivelului de zgomot:
O - fără stabilizator, Δ - cu stabilizator.

Din analiza lor se poate observa că folosirea rețelei de stabilizare detrmină o reducere cu aproape trei ordine de mărime a zgomotului la limita inferioară a domeniului de frecvențe studiat și cu mai mult de un ordin de mărime la limita lui superioară. Practic, rețeaua de stabilizare face ca nivelul de zgomot să fie aproape constant între 20 și 10000 Hz. Deoarece, după cum se poate observa și din grafic zgomotul "natural" este descrescător cu frecvența, important este efectul stabilizării la frecvențe mici ale semnalului perturbator.

4.2 Generatoare de microunde

Microundele sunt unde electromagnetice cu frecvențe cuprinse între 0,1 și 300GHz (λ = 1mm - 1m). Deoarece aceste lungimi de undă sunt comparabile cu dimensiunile fizice ale componentelor active, pasive și circuitelor "clasice", caracteristicile de funcționare ale acestora se modifică foarte mult în comparație cu domeniile radiofrecvență sau joasă frecvență. De aceea, în domeniul microundelor, circuitele cu elemente discrete (rezistori, bobine, condensatori) ale căror parametri caracteristici (retistența, inductanța, capacitatea) sunt concentrați în volumul fizic al elementului, se înlocuiesc cu circuite cu parametri distribuiți, cel mai adesea structuri metalice închise sau deschise prin care, sau pe suprafața cărora, se propagă undele electromgnetice cu frecvențe ultaînalte. Datorită particularităților

constructive ale circuitelor cu constante distribuite, a metodelor specifice legate de teoria şi practica generării, emisiei, propagării şi măsurării semnalelor la aceste frecvenţe, microundele constituie un domeniu distinct al tehnicii cu aplicaţii în radiolocaţie, radiocomunicaţii, cercetarea ştiinţifică sau chiar în aparatura de utilitate casnică. În deceniul '80-'90, după dezvoltarea surselor spectrale cu plasmă întreţinută în câmpuri electromagnetice de radiofrecvenţă, microundele şi-au găsit o aplicaţie cu perspective promiţătoare şi în acest domeniu al cercetării ştiinţifice cu utilitate practică imediată. Astfel au fost dezvoltate surse spectrale cu plasmă indusă în microunde, plasmă capacitivă de microunde sau plasmă întreţinută cu ajutorul undelor de suprafaţă.

Domeniul tehnicii microundelor fiind extrem de vast, în acest capitol vom face doar o prezentare generală a dispozitivelor şi elementelor de circuit folosite în generatoarele de plasmă de microunde, prezentare necesară înţelegerii fenomenelor fizice care stau la baza funcţionării lor.

4.2.1 Generarea microundelor

În general, dispozitivele electronice pentru generarea microundelor pot fi clasificate în două mari categorii: ***dispozitive cu fascicul electronic în vid*** (tuburi electronice) şi ***dispozitive semiconductoare.***

Funcţionarea tuburilor electronice în domeniul microundelor prezintă câteva trăsături specifice. Întâi, timpul de tranzit al electronilor între electrozii tubului este comparabil cu perioada oscilaţiilor generate. Apoi, valorile inductanţelor şi capacităţilor circuitelor oscilante cu parametri concentraţi devin comparabile cu inductanţele şi capacităţile parazite ale electrozilor. În sfârşit, faptul că lungimea de undă devine comparabilă cu dimensiunile geometrice ale circuitului oscilant impune ca acesta să fie realizat sub forma unui circuit cu parametri distribuiţi. Dificultăţile care apar ca urmare a acestor particularităţi pot fi depăşite fie prin micşorarea dimensiunilor geometrice ale tuburilor electronice clasice şi folosirea unor izolatori cu pierderi foarte mici în câmpuri cu frecvenţe ultraînalte, fie prin înglobarea tubului într-o cavitate rezonantă (sau într-un sistem cu cavităţi rezonante) rezultând un dispozitiv complex în care partea de tub electronic nu mai poate fi separată de sistemul rezonant. Tuburile electronice de microunde care provin din cele clasice (diode, triode, tetrode) pot funcţiona şi la frecvenţe inferioare microundelor. Ele se mai numesc şi "electrostatice" deoarece procesele de amplificare, generare şi detecţie sunt realizate prin intermediul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

comenzii electrostatice a curentului anodic de către tensiunile aplicate pe electrozi. În cazul dispozitivelor specializate pentru microunde, timpul de tranzit al electronilor între electrozi este mult mai mare decât în cazul tuburilor electrostatice, aceasta contribuind la creşterea randamentului conversiei energiei de curent continuu în energie de microunde prin mărirea timpului de interacţiune dintre fascicolul de electroni şi câmpul alternativ.

Tuburile specializate pentru generarea microundelor pot funcţiona în prezenţa sau în absenţa unui câmp magnetic static, transversal pe fascicolul de electroni. Dispozitivele în care nu este prezent un astfel de câmp se numesc de "tip O" şi se caracterizează prin faptul că electronii au în general traiectorii rectilinii. În această categorie pot fi incluse clistronul, tuburile cu undă progresivă şi undă inversă de "tip O", acceleratorul liniar. Ele pot avea un câmp magnetic longitudinal pentru focalizarea fascicolului de particule şi menţinerea deplasării pe o traiectorie rectilinie. Dispozitivele care au un câmp magnetic transversal se numesc de "tip M". Datorită ortogonalităţii câmpurilor electric şi magnetic traiectoriile electronilor pot avea cele mai diferite forme. Din această categorie fac parte magnetronul, tuburile cu undă progresivă şi undă inversă de "tip M", ciclotronul, sincrotronul.

Dispozitivele semiconductoare de microunde au principii de funcţionare şi construcţie foarte variate: efectul de amplificare în dispozitivele bipolare clasice (tranzistori bipolari de construcţie specială), comanda unor capacităţi neliniare (diode varactor), comanda unor impedanţe neliniare (diode PIN), efecte de amplificare în dispozitive unipolare (tranzistorii cu efect de câmp din GaAs cu barieră Schottky), obţinerea de rezistenţe diferenţiale negative prin efect tunel (diode tunel), prin transfer de electroni (diode Gunn, LSA) şi prin avalanşă şi timp de tranzit (IMPATT, TRAPATT, BARITT).

Dintre toate aceste dispozitive de microunde, cel mai folosit pentru generarea acestora în scopul utilizării lor la amorsarea plasmelor întreţinute în câmpuri de microunde la presiune atmosferică este magnetronul. El este folosit ca oscilator de microunde de mare putere şi cu randament ridicat ($\eta > 70\%$). În continuare vom încerca să înţelegem funcţionarea lui pornind de la analiza mişcării unui electron în spaţiul dintre două armături plane (anod-catod) între care se stabileşte un câmp electric continuu peste care se suprapune un câmp magnetic static perpendicular pe cel electric (Fig.4.16).

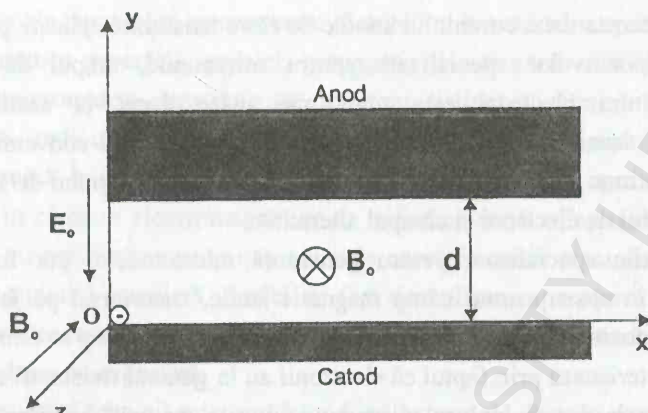


Fig.4.16 - Electron în câmpuri electrice şi magnetice încrucişate.

În fapt este vorba de mişcarea unui purtător de sarcină cu masa *m* şi sarcina electrică *-e* în câmpuri electrice şi magnetice statice şi încrucişate, câmpuri ale căror componente ortogonale sunt: $\vec{E}(0,-E_o,0)$ *si* $\vec{B}(0,0,-B_o)$. Presupunând că electronul emis la catod are viteza iniţială nulă, proiecţia ecuaţiei de mişcare:

$$m\frac{d\vec{v}}{dt}=-e\left[\vec{E}+(\vec{v}\times\vec{B})\right] \tag{4.32}$$

pe cele trei axe de coordonate, conduce la sistemul de ecuaţii:

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=\frac{e}{m}B_o\frac{dy}{dt} \tag{4.33}$$

$$m\frac{d^2z}{dt^2}=\frac{e}{m}E_o-\frac{e}{m}B_o\frac{dx}{dt} \tag{4.34}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2}=0 \tag{4.35}$$

Deoarece forţa ce acţionează asupra electronului datorată câmpului magnetic este îndreptată tot timpul perpendicular pe planul format de vectorii $\vec{v}$ şi $\vec{B}_o$, traiectoria electronului va avea componente numai în planul *xy* (v_z =0). Dacă la t = 0 electronul pleacă din originea sistemului de coordonate, rezolvarea sistemului de ecuaţii (4.33) - (4.35) conduce la soluţiile:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$x = \mathrm{v}_c - \frac{\mathrm{v}_c - \mathrm{v}_{ox}}{\omega_c}\sin\omega_c t \qquad (4.36)$$

$$y = \frac{\mathrm{v}_c - \mathrm{v}_{ox}}{\omega_c}(1 - \cos\omega_c t) \qquad (4.37)$$

unde $\omega_c = qB_o / m$ este frecvenţa unghiulară ciclotronică şi $\mathrm{v}_c = E_o / B_o$ are dimensiunile unei viteze.

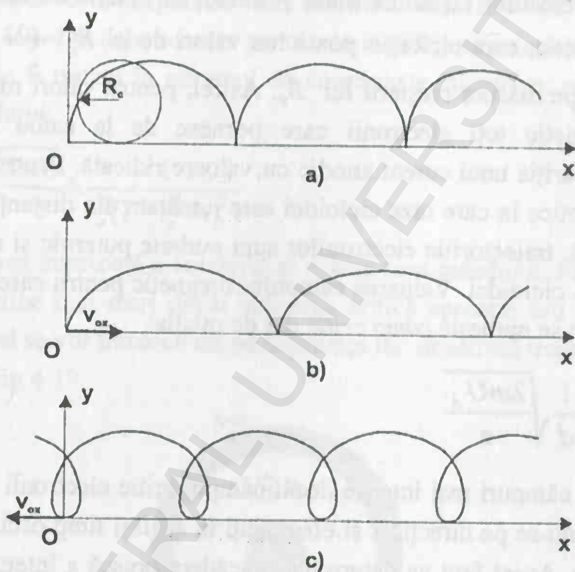


Fig.4.17 - Traiectoriile electronului.

Sistemul (4.36), (4.37) reprezintă ecuaţiile unei thoroide. Electronul se mişcă în planul *xy* după curbe thoroidale a căror formă depinde de componenta pe direcţia *Ox*, v_{ox} a vitezei iniţiale Fig.4.17. Dacă v_{ox}=0, thoroida ia forma particulară a cicloidei (Fig.4.17a). Traiectoria electronului este descrisă de mişcarea unui punct de pe circumferinţa unui cerc cu raza:

$$R_c = \frac{\mathrm{v}_c}{\omega_c} = \frac{mE_o}{eB_o} \qquad (4.38)$$

care se rostogoleşte fără alunecare pe direcţia *x* cu viteza unghiulară ω_c. Rezultă că viteza de deplasare a centrului cercului pe direcţia *x* este v_c, ea fiind şi viteza medie de deplasare a electronului pe această direcţie. În acelaşi timp electronul

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

efectuează şi o mişcare periodică pe direcţia y cu viteza unghiulară ω_c. Dacă v_{ox} este pozitivă atunci traiectoria electronului este o thoroidă alungită (Fig.4.17b) iar dacă v_{ox} este negativă atunci traiectoria reprezintă o thoroidă comprimată (Fig.4.17c).

În general, în studiul magnetronului se pot neglija vitezele iniţiale ale electronilor emişi de catod, astfel încât în regim static (în absenţa oscilaţiilor de foarte înaltă frecvenţă) electronii se deplasează pe traiectorii cicloidale. Pentru o valoare fixă a tensiunii U_A dintre anod şi catod, în funcţie de mărimea inducţiei câmpului magnetic, raza cicloidei poate lua valori de la $R_c \to \infty$ pentru $B_o = 0$, micşorându-se pe măsura creşterii lui B_o. Astfel, pentru valori mici ale inducţiei câmpului magnetic toţi electronii care pornesc de la catod ajung la anod determinând apariţia unui curent anodic cu valoare ridicată. Pentru acea valoare a inducţiei magnetice la care raza cicloidei este jumătate din distanţa dintre anod şi catod ($2R_c = d$), traiectoriile electronilor sunt curbate puternic şi ele ating anodul numai în vârful cicloidei. Valoarea câmpului magnetic pentru care este satisfăcută această condiţie se numeşte *câmp critic* dat de relaţia:

$$B_{cr} = \frac{1}{d}\sqrt{\frac{2mU_A}{e}} \tag{4.39}$$

Pentru câmpuri mai intense decât câmpul critic electronii nu mai ajung la anod, deplasându-se pe direcţia x şi efectuând în acelaşi timp oscilaţii ciclotronice după direcţia y. Acest fapt va determina o scădere bruscă a intensităţii curentului anodic, aşa cum este arătat în Fig.4.18.

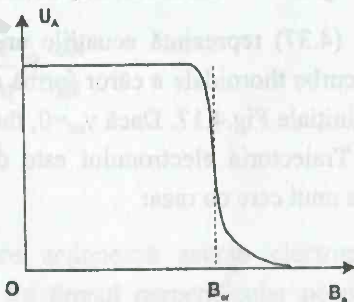


Fig.4.18 - Câmpul magnetic critic.

Aceeaşi discuţie se poate face şi dacă se presupune că inducţia câmpului magnetic este menţinută constantă şi se modifică valoarea tensiunii anodice. Va exista o valoare critică a acesteia sub care intensitatea curentului anodic scade brusc.

O configuraţie de electrozi şi o structură a câmpurilor electric şi magnetic ca cele discutate anterior stau la baza construcţiei şi funcţionării *magnetronului plan*. Dacă cei doi electrozi plani se rulează astfel încât să rezulte doi cilindri concentrici rezultă o configuraţie de electrozi caracteristică *magnetronului cilindric* (Fig.4.19). De data aceasta problema mişcării electronului în câmpurile încrucişate poate fi tratată în sistemul de coordonate cilindrice, rezultând pentru câmpul critic relaţia:

$$B_{cr}=\sqrt{\frac{8mU_A}{e}}\frac{1}{r_a(1-r_c^2/r_a^2)} \qquad (4.40)$$

în care r_a este raza interioară a anodului şi r_c este raza catodului. Pentru valori ale inducţiei magnetice mai mari decât valoarea critică aproape toţi electronii care pleacă de la catod se vor întoarce tot pe suprafaţa lui descriind traiectorii de forma celei arătate în Fig.4.19.

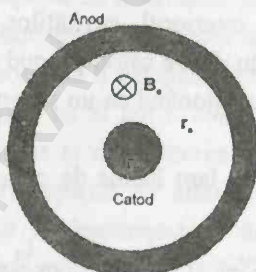


Fig.4.19 - Magnetron cilindric.

Această structură cilindrică a electrozilor stă la baza realizării magnetronului cu cea mai largă răspândire, *magnetronul cu cavităţi multiple*. El se obţine practicând în corpul anodului un număr par de cavităţi identice (R_1, R_2, ... Fig.4.20).

obţine practicând în corpul anodului un număr par de cavităţi identice (R_1, R_2, ... Fig.4.20).

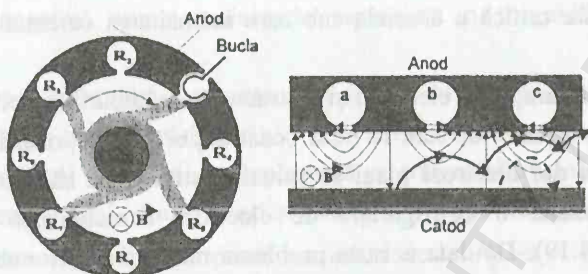


Fig.4.20 - Magnetronul cu cavităţi multiple, distribuţia câmpului electric în spaţiul de interacţiune şi traiectorii posibile ale electronilor.

Deoarece oricărei incinte metalice închise i se poate asocia o schemă electrică echivalentă sub forma unui circuit rezonant paralel *LC*, cu frecvenţa proprie de oscilaţie dependentă de dimensiunile geometrice ale ei, aceste cavităţi poartă denumirea de *cavităţi rezonante*. Cavităţile rezonante comunică cu spaţiul dintre catod şi anod prin nişte fante dreptunghiulare. Deoarece în acest spaţiu are loc procesul de interacţiune dintre electronii emişi de catod şi câmpul electromagnetic generat în interiorul cavităţilor, el se numeşte *spaţiu de interacţiune*. Prin acelaşi spaţiu dintre catod şi anod cavităţile rezonante comunică între ele, întregul ansamblu funcţionând ca un sistem de circuite oscilante cuplate între ele prin intermediul unor
capacităţi. O porţiune din acest lanţ închis de circuite cuplate este prezentată în Fig.4.21.

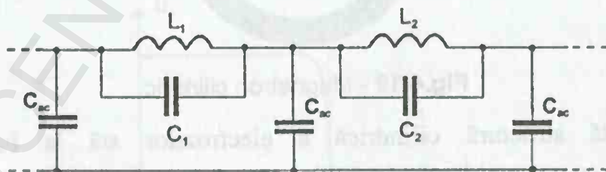


Fig.4.21 - Circuitul echivalent pentru o secţiune de magnetron.

Cuplajul dintre două cavităţi este atât de natură inductivă, realizat prin intermediul câmpurilor magnetice de foarte înaltă frecvenţă care se influenţează reciproc la capetele cavităţilor, cât şi de natură capacitivă, realizat prin intermediul capacităţilor elementare C_{ac} dintre segmentele de anod şi catod. În unele tipuri de

magnetron cavităţile rezonante pot fi cuplate între ele şi prin intermediul unor bucle de cuplaj speciale. Pentru extragerea energiei de ultraînaltă frecvenţă generată de magnetron este suficient ca sarcina (consumatorul) să fie cuplată prin intermediul unei bucle doar la una dintre cavităţi (Fig.4.20). Există trei regimuri de funcţionare a unui magnetron ca oscilator: *a) cu rezistenţă negativă; b) cu oscilaţii ciclotronice; c) cu undă progresivă.* Regimul cu undă progresivă este cel mai des folosit dintre cele trei şi de aceea, în continuare vom face referire doar la acesta.

Procesele principale care se desfăşoară în spaţiul de interacţiune sunt sortarea şi gruparea electronilor sub influenţa câmpului de microunde şi transferul de energie de la electroni către câmp. Dacă se consideră un magnetron desfăşurat, distribuţia tipică a câmpului electric de microunde în spaţiul de interacţiune este cea prezentată în Fig.4.20. El are intensitatea maximă în regiunea fantei unde sunt concentrate proprietăţile capacitive ale cavităţii rezonante şi totodată pătrunde în spaţiul de interacţiune pe o anumită adâncime, interacţionând cu electronii emişi de catod. Deci electronii vor interacţiona simultan cu trei câmpuri: câmpul electric continuu aplicat între anod şi catod, câmpul magnatic static şi câmpul electric de microunde. În primă aproximaţie se poate neglija interacţiunea electronilor cu componenta magnetică a câmpului de microunde deoarece aceasta are intensitatea maximă în interiorul cavităţilor rezonante, acolo un sunt concentrate proprietăţile inductive. Particularitatea deosebită a câmpului electric de microunde din spaţiul de interacţiune constă în faptul că el are o configuraţie de undă staţionară care poate fi privită ca suprapunerea şi compunerea a două unde progresive care se propagă în sensuri opuse prin spaţiul de interacţiune. În orice punct din acest spaţiu câmpul electric poate fi descompus în două comonente: o componetă tangenţială, E_t şi o componentă radială, E_r (Fig.4.22). Termenii tangenţial şi radial se referă la direcţiile faţă de un cerc concentric cu catodul. Componenta tangenţială are nodurile localizate întotdeauna la mijlocul segmentelor anodice şi ventrele în dreptul fantelor cavităţilor. Distribuţia câmpului de microunde variază în timp, având perioada T egală cu perioada oscilaţiilor generate, deci şi cele două componente ale câmpului vor avea aceeaşi variaţie. În procesul de interacţiune a electronilor cu câmpul de microunde cele două componente ale acestuia joacă roluri diferite: componenta tangenţială E_t realizează schimbul energetic dintre electroni şi câmp, producând în acelaşi timp un proces de "sortare" a electronilor emişi de catod iar componenta radială E_r realizează "focalizarea de fază",

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

asigurând condiţii optime de transfer a energiei acumulate de electroni de la câmpul electric continuu accelerator către câmpul de microunde.

Traiectoriile reale ale electronilor sunt destul de complicate dar, pentru a uşura înţelegerea fenomenelor care se produc, vom presupune că ele sunt de formă epicicloidală şi că viteza medie de deplasare a electronilor în lungul cavităţii este v_c. Electronii emişi la catod pe de o parte sunt acceleraţi către anod de către câmpul electric continuu datorat tensiunii anodice acumulând energia de la acesta, iar pe de alta sunt deviaţi spre dreapta datorită prezenţei câmpului magnetic static. Electronii care pornesc de pe acea porţiune a catodului corespunzătoare unui câmp tangenţial de microunde E_t frânant (Fig.4.22) vor ceda acestuia o parte din energia lor cinetică şi viteza lor se va micşora. Drept urmare curbura traiectoriei lor va descreşte şi electronii vor începe o nouă traiectorie epicicloidală intrând din nou într-un câmp tangenţial frânant. Astfel, aceşti electroni se vor deplasa în medie spre dreapta şi spre anod pe epicicloide repetate (Fig.4.20 traiectoria continuă) şi, după un număr relativ mare de interacţiuni cu câmpul de microunde în decursul cărora îi cedează acestuia energia acumulată de la câmpul continuu, vor cădea pe anod. Această condiţie de plecare a electronilor dintr-o zonă "favorabilă" a catodului se numeşte *condiţie de sincronism*. Electronii care pleacă dintr-o zonă a catodului corespunză-toare unui câmp tangenţial de microunde accelerator vor absorbi energie de la acesta, viteza şi deci curbura traiectoriei lor vor creşte şi ei vor ieşi foarte repede din spaţiul de interacţiune căzând pe catod (Fig.4.20 traiectoria întreruptă). În acest mod, componeta tangenţială E_t a câmpului de microunde va realiza o sortare a electronilor, reţinând electronii "utili" (cei care cedează energie câmpului de microunde) un timp mai îndelungat în spaţiul de interacţiune şi eliminându-i rapid pe cei care absorb energie de la câmpul de microunde. Astfel, în medie, câmpul de microunde câştigă energie de la electronii acceleraţi de către câmpul anodic continuu. Totodată se produce o acumulare de electroni în zonele favorabile şi o rarefiere a acestora în zonele defavorabile, densitatea norului electronic din spaţiul de interacţiune căpătând o periodicitate (sub forma unor "spiţe" electronice) determinată de numărul de cavităţi rezonante.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

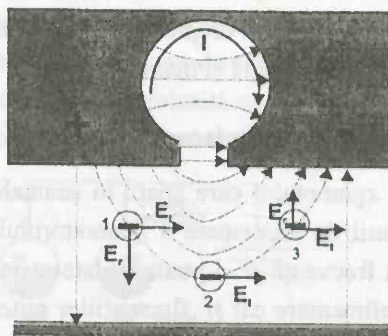


Fig.4.22 - Componentele câmpului electric de microunde.

Pentru a înţelege efectul componentei radiale E_r a câmpului de microunde asupra "spiţelor" electronice, considerăm trei electroni echidistanţi din zona de interacţiune cu câmp tangenţial frânant, electroni despre care presupunem că au aceaşi viteză v_c (Fig.4.22). Se poate observa că electronul 1 va fi accelerat în direcţia anodului deoarece câmpul radial are acelaşi sens cu câmpul anodic continuu, viteza electronului 2 va rămâne neschimbată (E_r=0) iar viteza electronului 3 se va micşora deoarece câmpul radial are sens contrar câmpului anodic continuu. Dacă structura câmpului de microunde ar fi invariabilă în timp, vitezele electronilor şi distanţele dintre ei ar rămâne nemodificate deoarece în zona din stânga cavităţii toţi electronii ar fi acceleraţi iar în zona din dreapta ar fi frânaţi cu aceeaşi cantitate.

Dacă însă se ia în considerare variaţia în timp a câmpului de microunde, se poate observa că electronul 3 a parcurs spaţiul din stânga cavităţii atunci când intensitatea câmpului era mai mică decât valoarea maximă, deci el a fost accelerat de către un câmp mai mic decât cel care îl frînează. Rezultatul acţiunilor cumulate va fi o micşorare a vitezei electronului 3. În schimb, electronul 1 va fi frânat de către un câmp mai mic decât cel care-l accelerează, consecinţa fiind o creştere a vitezei lui. Evident, viteza electronului 2 vă rămâne nemodificată, el fiind în permanenţă în zona cu câmp radial nul. Ca urmare, va avea loc o grupare a electronilor 1 şi 3 în apropierea electronului 2 şi deci o mărire a densităţii "spiţelor" electronice. Tot componenta radială a câmpului de microunde va contribui la anihilarea tendinţei de împrăştiere a electronilor datorită forţelor de respingere electrostatică. Aceste "spiţe" se rotesc cu viteza v_c, transferul optim de energie de la fascicolul de electroni către câmpul de microunde realizându-se dacă

în momentul trecerii unei "spiţe" prin dreptul unei fante componenta tangenţială E_t a câmpului de microunde este frânantă şi maximă.

4.2.2 Stabilizarea puterii în plasmă

Una din sursele zgomotului care apare în semnalul de emisie al plasmei este instabilitatea tensiunii de alimentare a generatorului de microunde. Acesta este un zgomot de joasă frecvenţă şi el poate fi datorat atât fluctuaţiilor tensiunii furnizate de reţeaua de alimentare cât şi fluctuaţiilor puterii absorbite de sarcină, în cazul de faţă plasma. Dat fiind faptul că la puterile destul de mari (sute de waţi) la care se lucrează este dificilă realizarea unor surse de tensiune continuă stabilizate prin metodele "clasice", reducerea zgomotului de joasă frecvenţă al semnalului de emisie datorat acestor cauze se poate realiza prin controlul tensiunii alternative de alimentare a sursei de tensiune continuă a generatorului de microunde (magnetronului). Pentru aceasta se foloseşte o reţea de reacţie care are drept semnal de intrare o mărime proporţională cu fluctuaţia puterii absorbite de plasmă şi la ieşire o bobină conectată în serie cu intrarea generatorului, bobină a cărei inductanţă este controlată de semnalul de intrare al reţelei de reacţie. Acest sistem de stabilizare se bazează pe principiul amplificării magnetice prin care, modificând intesitatea unui curent continuu prin înfăşurarea primară a unui transformator cu miez feromagnetic se modifică impedanţa înfăşurării secundare. Calitatea importantă a acestui circuit de stabilizare constă în capacitatea lui de a controla un nivel mare de putere de curent alternativ (30 - 500 W) cu ajutorul unei puteri mici de curent continuu (0 - 2,5 W).

Semnalul de intrare al reţelei de reacţie este diferenţa dintre puterea incidentă şi puterea reflectată de plasmă, puteri care sunt măsurate folosind schema prezentată în Fig.4.23.

Puterea de microunde furnizată de magnetron este direcţionată prin ghidul de undă către ieşirea coaxială. O buclă de cuplaj direcţională, împreună cu un atenuator şi o diodă detectoare de microunde, furnizează o tensiune proporţională cu puterea incidentă. Prin ieşirea coaxială şi un circulator, unda incidentă este direcţionată către plasma conectată la poarta 2 a acestuia. Orice putere reflectată de plasmă spre poarta 2 a circulatorului este direcţionată spre poarta 3 a lui şi, printr-un cuplor direcţional, este măsurată în acelaşi mod ca şi puterea incidentă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

O tensiune proporţională cu diferenţa dintre puterea incidentă şi puterea reflectată este comparată cu o tensiune de referinţă care poate fi reglată cu mare precizie iar tensiunea rezultată este folosită ca semnal de reacţie în stabilizatorul a cărui schemă de principiu este prezentată în Fig.4.24.

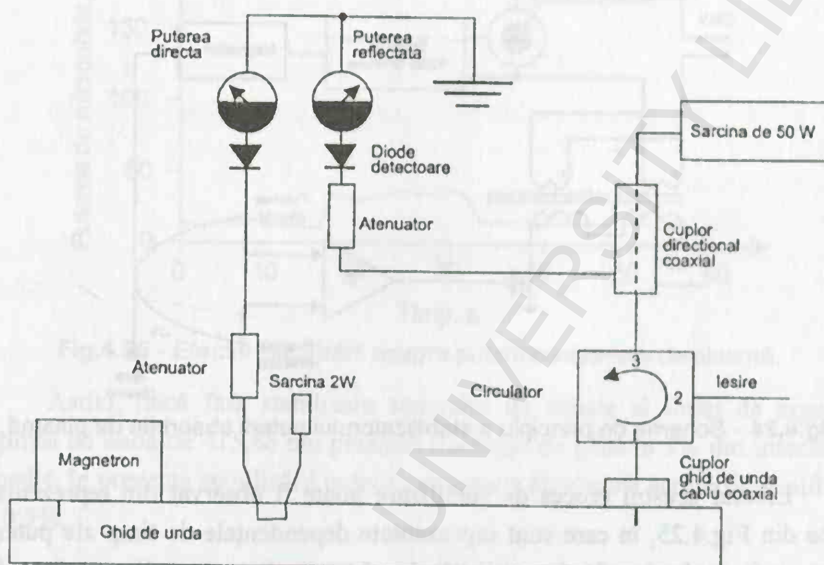


Fig.4.23 - Măsurarea puterii directe şi a celei reflectate de plasmă.

Această tensiune este aplicată pe baza unui tranzistor cu efect de câmp care se comportă ca o rezistenţă variabilă controlată în tensiune şi care va determina mărimea curentului continuu prin elementul de comandă al stabilizatorului. Acesta este constituit din două transformatoare coborâtoare de tensiune ale căror înfăşurări secundare sunt conectate în paralel între ele şi în serie cu transformatorul de reţea care alimentează sursa de înaltă tensiune continuă a generatorului de microunde. Înfăşurările primare ale celor două transformatoare sunt conectate în serie în opoziţie de fază pentru a anula tensiunea alternativă cu frecvenţa reţelei (50 Hz) care este indusă din circuitele secundare. Această conexiune în antifază este o caracteristică importantă circuitului deoarece elimină modulaţia în curent alternativ din bucla de control şi deci necesitatea folosirii în circuitul primar a unor componente de înaltă tensiune (privite dinspre secundar înspre primar, transformatoarele sunt ridicătoare de tensiune). Când un curent continuu este obligat să parcurgă înfăşurările primare ale celor două

transformatoare, miezurile lor devin saturate. Odată cu creşterea saturaţiei impedanţele înfăşurărilor secundare scad şi fracţiunea din tensiunea de alimentare care revine transformatorului sursei de înaltă tensiune creşte.

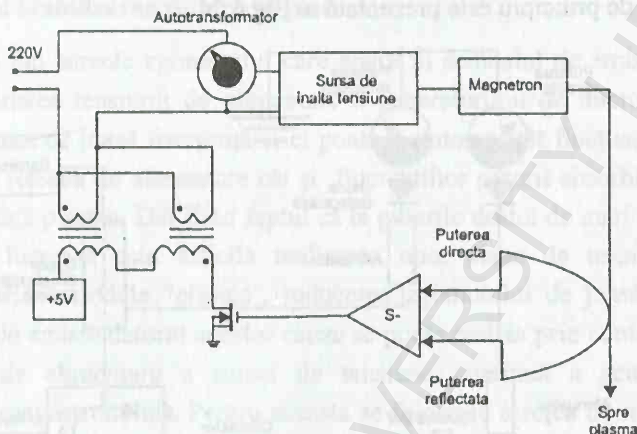


Fig.4.24 - Schema de principiu a stabilizatorului puterii absorbite de plasmă.

Efectul acestui proces de stabilizare poate fi observat din reprezentările grafice din Fig.4.25, în care sunt reprezentate dependenţele de timp ale puterilor directă, reflectată şi utilă (consumată de plasmă). Pentru realizarea lor, după cincisprezece secunde de la stabilirea regimului staţionar de operare, a fost realizată intenţionat o dezadaptare între impedanţa de ieşire a generatorului şi sarcina de 50 W. Iniţial, puterea directă era de 208 W şi cea reflectată de 16 W. Puterea utilă, care este diferenţa dintre ele (192 W), a fost folosită ca semnal de intrare pentru stabilizator. Dezadaptarea realizată a condus la o mărire a puterii reflectate la 31 W. Dar, prin reţeaua de reacţie, această creştere a puterii reflectate a determinat şi o creştere corespunzătoare a puterii directe, astfel încât puterea utilă să rămână constantă. Stabilizarea puterii consumate de plasmă are efecte drastice şi asupra zgomotului de foarte joasă frecvenţă (0 - 2 Hz) şi asupra stabilităţii semnalului de emisie al plasmei.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

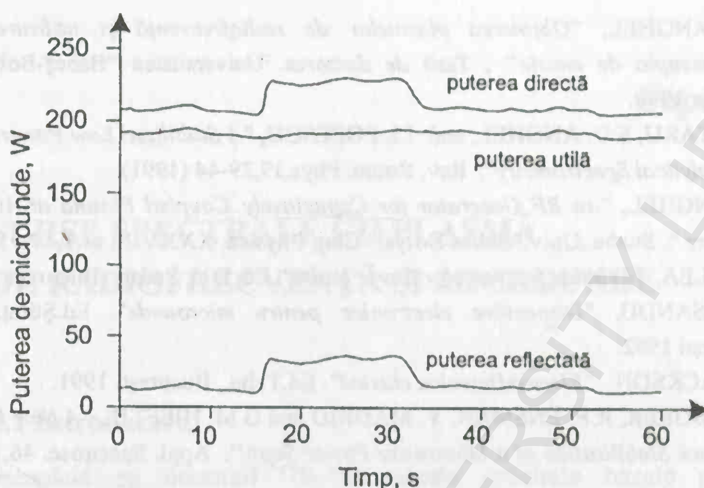


Fig.4.25 - Efectul stabilizării asupra puterii consumate de plasmă.

Astfel, dacă fără stabilizare semnalul de emisie al liniei de argon cu lungimea de undă de 415,86 nm prezintă fluctuaţii de până la 3% din intensitatea sa medie, în prezenţa stabilizării puterii consumate de plasmă aceste fluctuaţii scad sub 0,5%.

REFERINŢE BIBLIOGRAFICE

1. G. BĂJEU şi Gh. STANCIU, "*Generatoare de radiofrecvenţă*". Ed.Tehn., Bucureşti 1972.
2. G. BĂJEU şi Gh. STANCIU, "*Generatoare de semnale sinusoidale*". Ed.Tehn., Bucureşti 1979.
3. D. DASCĂLU şi colab., "*Dispozitive şi circuite electronice*". Ed. Did. Pedag., Bucureşti 1982.
4. P.W.J.M. BOUMANS, F.J. de BOER and J.W. de RUITER, "*A Stabilized R.F. Argon-plasma Torch for Emission Spectroscopy*". Philips Techn. Rev., 33, 50-59 (1973).
5. A. MONTASER and D.W.GOLIGHTLY, "*Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry*" (Cap.4). VCH Publishers, New Zork, Inc. 1987.
6. C.D. ALLEMAND and R.M. BARNES, "*Design of a Fixed-Frequency Impedance Matching Network and Measurement of Plasma Impedance in an Inductively Coupled Plasma for Atomic Emission Spectrometry*". Spectrochim. Acta 33B, 513-534 (1978).
7. S.D.ANGHEL, A.POPESCU, F.RACZ, E.TĂTARU si E.CORDOS, "*Un generator de plasmă cuplată inductiv pentru spectroscopia de emisie*". Rev.Chim. 40, 344-349 (1989).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8. S.D. ANGHEL, "*Obținerea plasmelor de radiofrecvență și utilizarea lor în spectroscopia de emisie*" , *Teză de doctorat.* Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, 1990.
9. E. TATARU, S.D. ANGHEL, and I.I. POPESCU, "*A Stabilized Low Power RF Torch for Analytical Spectrometry*". Rev. Roum. Phys.39,29-44 (1991).
10. S.D.ANGHEL, "*An RF Generator for Capacitively Coupled Plasma at Atmospheric Pressure* ". Studia .Univ."Babes-Bolyai" Cluj, Physica, XXXVIII, nr.1,39-51(1993).
11. G. RULEA, "*Tehnica frecvențelor foarte înalte*". Ed. Did. Pedag., București 1975.
12. D.D. SANDU, "*Dispozitive electronice pentru microunde*". Ed.Științ.Enciclop., București 1982.
13. J.D. JACKSON - "*Electrodinamica clasică*". Ed.Tehn., București 1991.
14. M.W. BORER, R.E. ENSMAN, Y. MADRID and G.M. HIEFTJE, "*A New Method for Feedback Stabilization of a Microwave Power Suply*". Appl. Spectrosc. 46,1162-1167 (1992).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul V

SURSE SPECTRALE CU PLASMĂ DE RADIOFRECVENŢĂ ŞI MICROUNDE

5.1 Introducere

Începând cu deceniul '70–'80 sursele spectrale bazate pe plasma descărcărilor în gaze susţinute în câmpuri electrice alternative la presiune atmosferică au avut un rol important în dezvoltarea spectrometriei analitice. Astfel, plasma cuplată inductiv (ICP - Inductively Coupled Plasma) şi plasma indusă în microunde (MIP - Microwave Induced Plasma) sunt folosite cu foarte mult succes ca surse spectrale în spectroscopia de emisie şi de fluorescenţă atomică şi ca surse de ioni în spectrometria de masă. Faţă de alte surse spectrale (flacără, arc, scânteie etc.) plasma cuplată inductiv are o serie de avantaje: temperatură foarte înaltă (8.000 -10.000 K), efecte interelement minime, gama dinamică largă (4-5 ordine de mărime) şi limite de detecţie foarte coborâte (< 1 $ng \cdot ml^{-1}$). O altă formă de descărcare întreţinută în câmpuri electromagnetice alternative este plasma cuplată capacitiv, numită CCP (Capacitively Coupled Plasma) atunci când este întreţinută în radiofrecvenţă şi CMP (Capacitively Microwave Plasma) atunci când este întreţinută în microunde. Pusă în evidenţă în anul 1928 şi studiată mai ales din punct de vedere al fenomenelor fizice în anii '40, plasma cuplată capacitiv a început să fie folosită pe scară largă în scopuri analitice (ca sursă spectrală în spectroscopia de emisie şi absorbţie atomică, ca detector în cromatografia de gaze) doar în ultimii cincisprezece ani. Deşi CCP, CMP şi MIP nu au temperatura plasmei cuplate inductiv, totuşi ele sunt surse spectrale promiţătoare, acoperind un domeniu de temperaturi cuprins între cel al surselor clasice (flacără, arc, scânteie) şi cel al ICP.

Plasmele menţionate mai sus sunt descărcări în gaze întreţinute în câmpuri electromagnetice alternative având frecvenţele cuprinse în domeniul radio (10 -

BCU CLUJ-NAPOCA / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

100 MHz) sau în domeniul microundelor (1 - 10 GHz), puterea absorbită în plasmă fiind cuprinsă între 0,5 - 2 kW pentru ICP şi între 30 - 700 W pentru CCP, CMP şi MIP. Denumirile lor provin de la mecanismul de absorbţie a energiei de către plasmă de la câmpul alternativ: inductiv pentru ICP (plasma putând fi considerată secundarul monospiră al unui transformator al cărui primar este o bobină conectată la o tensiune alternativă înaltă), capacitiv pentru CCP şi CMP (plasma este întreţinută între armăturile unui condensator conectat la o tensiune alternativă înaltă) şi inductiv combinat cu capacitiv pentru MIP.

Fig.5.1 - Specii majore şi procesele cele mai importante din plasmă.

In urma procesului de absorbţie de energie de la câmpul electric alternativ, temperatura de excitare a atomilor şi ionilor din plasmă poate să ajungă la câteva mii de K, astfel că, introducând în plasmă într-un anumit mod o substanţă gazoasă,

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

lichidă sau solidă, aceasta poate fi atomizată, ionizată şi excitată şi, la revenirea atomilor şi ionilor din stările excitate pe stări energetice inferioare, sunt emise radiaţii fotonice caracteristice. In Fig.5.1 sunt prezentate schematic speciile majore şi procesele de excitare-dezexcitare din plasmă.

5.2 Mecanisme radiative

Mecanismele folosite cel mai des pentru descrierea proceselor de excitare în câmpuri electrice alternative sunt recombinarea-ionizarea radiativă şi impactul electronic. Primul pas în procesele de ionizare-recombinare este ionizarea Penning, descrisă de ecuaţia:



$$M + Ar^{*} \rightarrow M^{+*} + Ar + e \qquad (5.1)$$

urmată de recombinarea radiativă a ionului generat cu un electron liber:



$$M^{+*} + e \rightarrow M^{*} + h\nu_{o} \qquad (5.2)$$

În aceste ecuaţii M este un atom din proba introdusă în plasmă, Ar este un atom de argon (dacă argonul este gazul "materie primă" pentru plasmă), e este un electron, $h\nu_o$ este o radiaţie fotonică continuă iar asteriscul desemnează o stare excitată. Dacă ionul generat în etapa Penning este excitat, el poate reveni pe starea fundamentală emiţând radiaţia caracteristică de rezonanţă:



$$M^{+*} \rightarrow M^{+} + h\nu_{y} \qquad (5.3)$$

În mod similar, un atom care este rezultatul unui proces de recombinare electron - ion va fi probabil excitat şi va emite o radiaţie caracteristică:



$$M^{*} \rightarrow M + h\nu_{x} \qquad (5.4)$$

Excitarea atomilor şi ionilor prin ciocniri electronice poate fi şi ea descrisă prin procese care au loc în două etape:



$$M + e \rightarrow M^{*} + e \qquad (5.5)$$



$$M^{+} + e \rightarrow M^{+*} + e \qquad (5.6)$$

urmate de reacţiile de dezexcitare (5.4) şi (5.3) şi de emisia radiaţiilor caracteristice $h\nu_x$, respectiv $h\nu_y$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Excitarea ionilor prin ciocniri electronice în absenţa oricărui tip de interacţie Penning poate fi descrisă prin procese care au loc în trei etape. Acest mecanism poate fi iniţiat prin ionizarea atomilor la impact electronic, ionii rezultaţi putând fi atât în stare fundamentală cât şi în stare excitată în funcţie de energia electronului incident:



$$M + e \rightarrow M^{+} + 2e \qquad (5.7)$$



$$M + e \rightarrow M^{+*} + 2e \qquad (5.8)$$

Revenirea ionilor excitaţi în starea fundamentală se va desfăşura conform ecuaţiei (5.3).

5.3 Introducerea probei în plasmă

Toate aceste mecanisme care au drept consecinţă radiaţia plasmei fac posibilă utilizarea ca surse spectrale a plasmelor întreţinute în câmpuri electromagnetice cu frecvenţe înalte, la presiune atmosferică. Pentru determinarea elementelor dintr-o probă este necesară introducerea acesteia în plasmă şi transformarea ei în faza de atomi liberi care suferă procesul de excitare-dezexcitare sau procesul de ionizare urmat de excitarea ionilor. Metoda de introducere a probei în plasmă trebuie să asigure o eficienţă maximă de transport, care depinde de starea de agregare a probei. Fig.5.2 sunt prezentate etapele procesului de transformare a probelor din plasmă până la starea de atomi sau ioni.

Probele solide pot fi introduse în plasmă direct sau prin evaporare cu laser, arc sau scânteie. Se poate folosi şi metoda indirectă de dizolvare a probei în mediu acid sau bazic, soluţia fiind obţinută fiind apoi introdusă în plasmă prin una din metodele de introducere a probelor lichide. Probele lichide pot fi introduse prin evaporare electrotermică, pulverizare pneumatică sau ultrasonică sau depunerea probei într-o cupă de grafit şi introducerea directă a acesteia în plasmă. Probele gazoase pot fi introduse direct în plasmă sub formă de atomi sau molecule.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

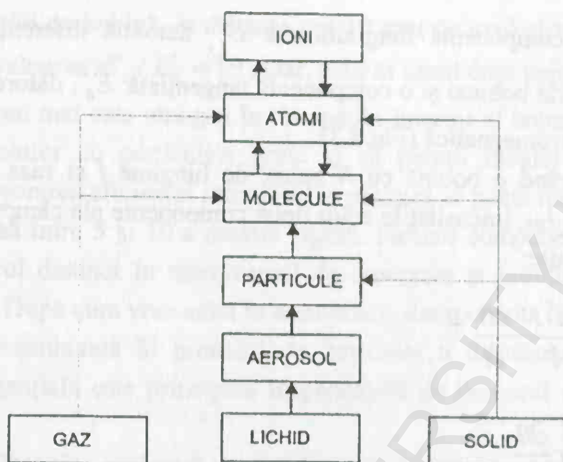


Fig.5.2 - Etapele de transformare a probelor în plasmă.

5.4 Surse spectrale cu plasmă de radiofrecvenţă

5.4.1 Plasma cuplată inductiv (ICP)

Dacă până în anii '40 plasmele gazoase în câmpuri de radiofrecvenţă au putut fi amorsate şi întreţinute numai la presiuni subatmosferice, după aceea, prin analogie cu metodele de încălzire inductivă în aceleaşi tipuri de câmpuri, s-a încercat obţinerea lor şi la presiune atmosferică. Abia în deceniul '60-'70 a fost pusă la punct tehnica de amorsare, întreţinere şi stabilizare a plasmei cuplate inductiv în curent de argon la presiune atmosferică şi au fost începute cercetările de laborator pentru stabilirea posibilităţilor de utilizare a ei ca sursă spectrală, având-se în vedere trei carateristici importante: lipsa electrozilor de contact cu plasma, posibilitatea utilizării drept gaz "materie primă" a argonului şi temperatura înaltă. Rezultatul acestor cercetări a fost construirea la începutul anilor '70 a primului spectrometru care folosea ca sursă de excitare plasma cuplată inductiv, în prezent existând mai multe firme specializate în construcţia de aparatură spectrală care produc astfel de spectrometre (ARL, Philips, Jobin Yvon, Perkin Elmer, Spectro etc.).

Plasma cuplată inductiv poate fi generată atunci când un tub conţinând un gaz este plasat în interiorul unei bobine solenoidale parcursă de un curent intens de radiofrecvenţă. Câmpul electric în interiorul bobinei este suma vectorială a două

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

componente: o componentă longitudinală $\vec{E}_z$, datorată diferenței de potențial dintre extremitățile bobinei și o componentă tangențială $\vec{E}_\theta$, datorată fenomenului de inducție electromagnetică (Fig.5.3).

Considerând o bobină cu N spire, de lungime l și raza R, parcursă de curentul variabil I_{RF}, intensitățile celor două componente ale câmpului electric vor fi date de expresiile:

$$E_z = \frac{\pi R^2 N}{l}\frac{\partial B}{\partial t} \tag{5.9}$$

și

$$E_\theta = \frac{1}{2} r \frac{\partial B}{\partial t} \tag{5.10}$$

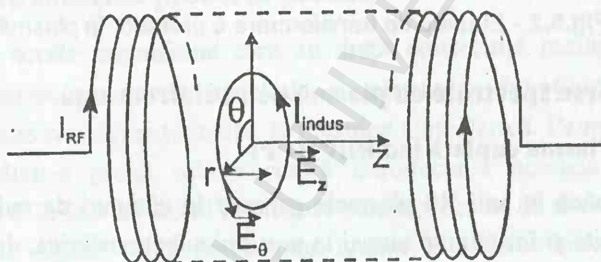


Fig.5.3 - Componentele câmpului electromagnetic într-o bobină solenoidală.

în care s-a ținut seama de ecuația lui Maxwell $\nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$, care exprimă legătura dintre câmpul electric și câmpul magnetic, și de simetria cilindrică a configurației date (r - coordonata radială). Făcând raportul celor două intensități se obține o expresie care depinde numai de parametrii geometrici ai bobinei:

$$\frac{E_z}{E_\theta} = \frac{2\pi R^2 N}{rl} \tag{5.11}$$

Ținând seama de relația dintre lungimea bobinei, numărul de spire și distanța dintre ele, se poate observa că, pentru valori date ale razei bobinei R și distanței radiale r până la punctul considerat, mărimea raportului de mai sus nu depinde de numărul de spire. În cele mai multe cazuri pentru generarea plasmei cuplate inductiv se folosesc bobine cu 3-4 spire având diametrul de aproximativ 30

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mm. Pentru o astfel de bobină, la distanţa $r = 10$ mm de axul ei se obţine pentru raportul amintit valoarea $E_z / E_\theta \approx 19$. Dar, cum în cazul unui număr mic de spire câmpul electric nu mai este omogen în tot spaţiul interior al bobinei şi pentru că ciocnirile electronilor cu particulele grele şi cu pereţii tubului de descărcare contribuie la micşorarea eficienţei câmpului, în practică se poate lua în considerare o valoare cuprinsă între 5 şi 10 a acestui raport. Fiecare componentă a câmpului electric are un rol distinct în mecanismul de amorsare şi întreţinere a plasmei cuplate inductiv. După cum vom arăta în continuare, componenta longitudinală are o contribuţie determinantă în procesul de amorsare a descărcării, în timp ce componenta tangenţială este principala responsabilă de procesul de menţinere a acesteia.

Pentru a întreţine o plasmă cuplată inductiv la presiune atmosferică, gazul de lucru (de obicei Ar sau He) este introdus în tubul de descărcare (torţă) într-o curgere tangenţială cu un debit care depinde dimensiunile acestuia şi de puterea absorbită de plasmă. Curgerea elicoidală a gazului asigură atât răcirea tubului de descărcare, cât şi stabilizarea turbionară a descărcării. Pentru amorsarea descărcării gazul este iniţial ionizat pentru un scurt timp cu ajutorul unei bobine Tesla. Ionii şi electronii astfel creaţi sunt acceleraţi de către componenta longitudinală a câmpului întreţinând ionizarea gazului în direcţia curgerii lui şi generând un număr de drumuri ionice ("conductori") distincte şi deschise încastrate într-un izolator (restul gazului neionizat). Acesta este primul pas al amorsării plasmei, numit *"faza filamentară"*. Dacă densitatea acestor filamente conductoare este suficient de mare şi curgerea elicoidală a gazului este suficient de intensă pentru ca unele dintre ele să devină drumuri ionice închise, atunci plasma va începe să absoarbă energie suplimentară de la câmpul electromagnetic prin fenomenul de inducţie electromagnetică. Acesta este cel de-al doilea pas al amorsării plasmei, numit *"faza continuă"*. În această fază, la menţinerea descărcării contribuie atât componenta longitudinală cât şi cea tangenţială ale câmpului electric. Gazul ionizat capătă aproximativ forma unui inel cilindric conductor capabil să absoarbă în continuare energie de la câmp, crescând densitatea de ioni şi electroni din plasmă şi micşorându-se rezistenţa ei. Procesul va continua în acest mod şi plasma se va dezvolta în volum până când se va stabili un echilibru între energia consumată de aceasta şi energia pe care o poate furniza generatorul de radiofrecvenţă. Din acest moment plasma este *"complet aprinsă"* şi

ponderea principală în mecanismul de absorbţie a energiei de către plasmă o are fenomenul de inducţie electromagnetică (de aceea plasma se numeşte *"cuplată inductiv"*).

Odată plasma formată se pune problema stabilzării ei deoarece, fiind antrenată de curentul de gaz care traversează tubul în lungul lui, există pericolul stingerii. De aceea plasma trebuie să se propage rapid în câmpul de radiofrecvenţă împotriva curentului de gaz. Acest deziderat este realizat cu ajutorul stabilizării turbionare bazată pe introducerea tangenţială a gazului în tubul de descărcare şi deci pe curgerea spiralată a acestuia în lungul peretelui tubului. Această curgere, combinată cu reducerea vitezei gazului la suprafaţa de contact cu tubul datorită frecării, determină existenţa unei zone cu presiune mai scăzută de-a lungul axului tubului care face ca plasma să se comprime înspre ax, să se menţină departe de perete şi, o parte din ea, să curgă împotriva curentului principal de gaz. În acest mod se elimină atât pericolul stingerii plasmei cât şi cel al supraîncălzirii tubului de descărcare, făcând posibilă funcţionarea ei la temperaturi înalte.

Datorită structurii ei, plasma cuplată inductiv poate fi considerată ca secundarul unispiră al unui transformator de radiofrecvenţă cu aer, al cărui primar este chiar bobina inductoare. Din punct de vedere electric, prezenţa plasmei în bobină va determina pe de o parte o creştere a rezistenţei ei de pierderi (concretizată în creşterea consumului de energie de la generatorul de radiofrecvenţă care alimentează bobina), iar pe de alta o descreştere a inductanţei acesteia. Dacă bobina inductoare face parte chiar din circuitul oscilant al oscilatorului, atunci această descreştere a inductanţei va determina o creştere a frecvenţei oscilaţiilor generate.

Generatorul de radiofrecvenţă care alimentează bobina inductoare trebuie să furnizeze o putere de 1 - 2 kW la frecvenţe cuprinse în benzile alocate aplicaţiilor industriale din domeniul 12 - 50 MHz. În unele cazuri, oscilatorul şi circuitul de ieşire conţin un singur circuit acordat, orice modificare a impedanţei plasmei determinând modificări ale parametrilor electrici ai oscilatorului. Alteori, plasma este întreţinută în bobina unui circuit oscilant distinct, alimentat de la un oscilator (de obicei controlat cu cuarţ) prin intermediul unei reţele de adaptare. Impedanţa acestei reţele se reglează automat astfel încât să se asigure o putere utilă maximă şi o putere reflectată minimă.

Bobina în care este întreţinută plasma are de obicei trei-patru spire din ţeavă de cupru şi este răcită cu apă. Faptul că plasma nu este în contact cu nici un

electrod rezolvă problema contaminării ei cu particule străine, aşa cum se întâmplă în cazul arcului sau scânteii electrice.

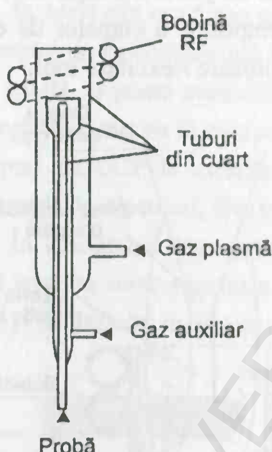


Fig.5.4 - Torţa convenţională pentru plasma cuplată inductiv.

Pentru utilizarea ICP ca sursă spectrală, ea este amorsată într-o torţă alcătuită din trei tuburi concentrice de cuarţ (Fig.5.4). Principalul curent de argon (12 -18 l·min^{-1}), pe de o parte constituie gazul "materie primă" pentru plasmă, iar pe de alta asigură răcirea tubului exterior al torţei. Pentru a ajusta poziţia verticală a plasmei se poate folosi un curent intermediar de argon cu un debit mult mai mic (0.5 -1 l·min^{-1}). Proba de analizat, care de regulă trebuie să fie în fază lichidă, este mai întâi pulverizată pneumatic sau ultrasonic şi apoi preluată de un al treilea curent de argon (1 - 2 l·min^{-1}), care o transportă în plasmă.

Trecerea probei prin interiorul plasmei este facilitată de efectul pelicular (Skin), datorită căruia descărcarea are o formă toroidală şi zona axială a ei este mai rece decât zona exterioară (Fig.5.5). Pe acest traseu proba este disociată, atomizată (în zona de preâncălzire) şi excitată (în zona de radiaţie iniţială). In acest interval de timp diferitele specii atomice şi ionice se relaxează pe stările fundamentale emiţând radiaţiile lor caracteristice. Pentru scopuri analitice, cele mai importante sunt zona de radiaţie iniţială şi zona analitică normală. Aceste zone caracteristice pot fi observate şi cu ochiul liber dacă în plasmă se introduce o soluţie monoelement de ytriu în concentraţie de 1%. Pe axul descărcării, în partea superioară a bobinei şi imediat deasupra ei, se observă o zonă având culoarea roz datorată emisiei atomice. Ea se continuă în partea superioară cu o zonă albastră

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

datorată emisiei ionice, înconjurată înspre coada plasmei de o manta de culoare roşie datorată emisiei oxidului de ytriu. De fapt, această distribuţie spaţială este şi o consecinţă a succesiunii temporale a etapelor de evoluţie a probei: disociere - atomizare - excitare atomi - ionizare - excitare ioni.

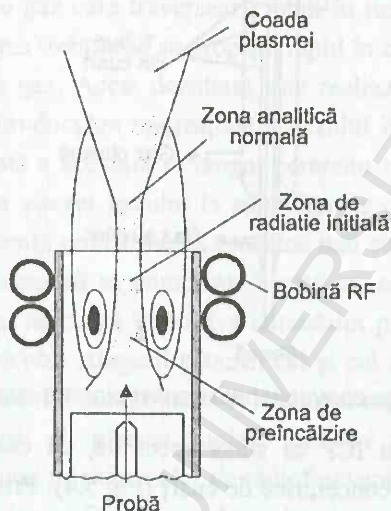


Fig.5.5 - Zonele caracteristice ale plasmei cuplate inductiv.

În ceea ce priveşte gazul "materie primă", argonul este preferat din două motive: primul, pentru că este un gaz inert şi al doilea pentru că dintre gazele inerte este cel mai ieftin din punct de vedere al preţului de fabricaţie. S-a constatat însă că adăugarea în argon a unei cantităţi mici de gaz poliatomic (hidrogen, azot, aer sau amestecuri din aceste gaze) poate contribui la îmbunătăţirea eficienţei descompunerii probei, deoarece aceste gaze absorb energie de la câmpul electric alternativ şi pentru a trece în stări energetice vibraţionale şi rotaţionale superioare, contribuind în acest fel la creşterea temperaturii cinetice a plasmei.

5.4.2 Plasma cuplată capacitiv (CCP)

Plasma cuplată capacitiv sau torţa capacitivă de radiofrecvenţă este o formă de descărcare care poate să apară accidental în generatoarele de radiofrecvenţă de putere relativ mare (peste 100 W), sau care poate fi amorsată deliberat cu scopul studierii mecanismului de amorsare şi întreţinere, a caracteristicilor electrice sau a parametrilor de plasmă. De asemenea, s-a demonstrat că ea poate fi utilizată în scopuri analitice. Acest tip de descărcare

poate fi întreținut între armăturile unui condensator conectat la o tensiune înaltă de radiofrecvență sau microunde, sau pe vârfuri sau muchii ascuțite având potențiale electrice alternative ridicate. In acest din urmă caz prezența unui al doilea electrod nu este absolut necesară, curentul de radiofrecvență închizându-se prin pământ sau borna de masă. Dacă totuşi există, el poate avea diferite forme geometrice (placă, disc, inel etc.), descărcarea putând fi sau nu în contact cu el.

Există mai multe tipuri de CCP la diferite presiuni, frecvențe şi puteri consumate, cu diferite combinații de electrozi, fiecare din aceşti parametri putând fi un criteriu de clasificare. În continuare vom prezenta câteve tipuri de plasma cuplată capacitiv cu aplicații largi ca surse spectrale pentru spectroscopia atomică de emisie şi de absorbție, dar şi cu utilizări în alte domenii.

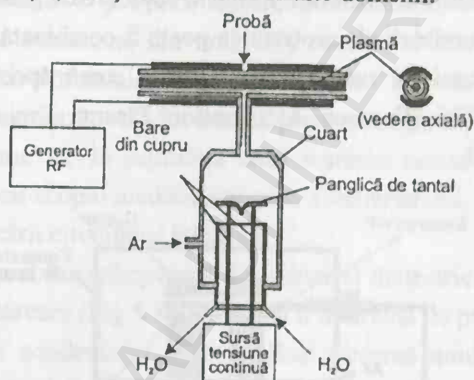


Fig.5.6 - Sursă de plasmă cuplată capacitiv pentru spectrometria de absorbție atomică.

În domeniul frecvențelor radio s-a urmărit construcția unor generatoare capabile să întrețină plasme cuplate capacitiv la presiune atmosferică în condițiile unui consum total de putere foarte scăzut (sub 100 W) şi găsirea unor metode eficiente de introducere în plasmă a probelor de analizat. Astfel, în Fig.5.6 este prezentată o plasmă cuplată capacitiv amorsată într-un tub de cuarț cu lungimea de 20 cm şi diametrul interior de 4 mm. Puterea este transmisă plasmei prin intermediul a două armături din oțel inoxidabil (electrozii descărcării), de formă semicilindrică, lungi de 18 cm şi late de 0,5 cm, plasate în exteriorul tubului de cuarț în poziții diametral opuse. Electrozii sunt conectați la generatorul de radiofrecvență printr-o bobină cuplată inductiv cu bobina circuitului oscilant al oscilatorului care lucrează la 27,12 MHz. Se obține astfel o plasmă stabilă de argon, heliu sau amestecuri ale acestor gaze cu azot hidrogen sau aer, într-un

domeniu de puteri cuprins între 30 şi 600 W şi pentru debite de gaz cuprinse între 0,2 şi 0,6 $l\cdot min^{-1}$. Proba de analizat este introdusă în plasmă prin vaporizare electrotermică. Înainte de amorsarea plasmei ea este picurată cu ajutorul unei micropipete pe o panglică de tantal încălzită electric, unde este vaporizată şi atomizată. Un ciclu de introducere a probei cuprinde trei etape care pot fi controlate şi optimizate independent: uscarea, calcinarea şi atomizarea. Plasma este amorsată la sfârşitul celei de a doua etape şi se înregistrează răspunsul în timp al acesteia prin metodele spectrometriei de absorbţie atomică, plasma fiind traversată longitudinal de un fascicol luminos provenit de la o lampă cu catod cavitar ("hallow-cathode"). Sensibilităţile de detecţie sunt comparabile cu cele obţinute prin măsurători de absorbţie folosind cuptoare de grafit.

Eficienţa atomizării electrotermice poate fi combinată cu capacitatea mare de excitare a plasmei de radiofrecvenţă într-o sursă spectrală cunoscută sub denumirea de FAPES (Furnace Atomization Plasma Emission Spectroscopy), prezentată în Fig.5.7.

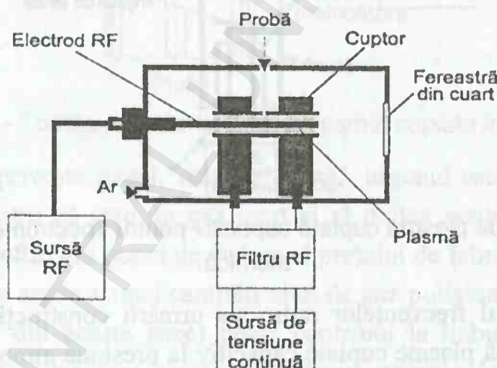


Fig.5.7 - Sursă FAPES.

Ea constă dintr-un atomizor electrotermic (cuptorul) în interiorul căruia se amorsează o plasmă cuplată capacitiv. Cuptorul de grafit este încălzit cu o sursă de curent continuu de putere şi este folosit pentru evaporarea şi atomizarea probei. Pentru obţinerea unei plasme în cuptor, în lungul axului acestuia a fost introdusă o bară de tungsten toriat la care este cuplată borna "caldă" a generatorului de radiofrecvenţă prin intermediul unei reţele de adaptare. Cel de al doilea electrod al descărcării fiind chiar cuptorul, se poate observa că, spre deosebire de sursa pentru spectrometria de absorbţie atomică, în acest caz plasma este în contact cu ambii

electrozi. Frecvenţa de lucru este de 27,12 MHz, puterea în plasmă este în domeniul 10-100 W iar debitul de gaz (Ar) este de 1 l·min^{-1}. În vederea evaporării şi atomizării, probele solide pot fi plasate numai pe suprafaţa interioară a cuptorului, în timp ce probele lichide pot fi plasate atât pe suprafaţa cuptorului, cât şi pe bara de tungsten toriat. Ca metodă de analiză se foloseşte spectroscopia atomică de emisie, iar sensibilităţile de detecţie sunt în domeniul picogramelor.

Una dintre cele mai promiţătoare descărcări cu aplicaţii ca sursă spectrală şi în tehnologia materialelor semiconductoare este descărcarea luminiscentă (*Glow Discharge*) în câmp electromagnetic de radiofrecvenţă la presiuni subatmosferice. Fiind ea însăşi sursa de atomizare, excitare şi ionizare, descărcarea luminiscentă permite analiza directă a probelor solide neconductoare, cum sunt sticla şi ceramica. Deşi este cunoscută din anii '30, ea este aplicată în tehnologiile de fabricaţie a dispozitivelor semiconductoare din anii '70 şi în chimia analitică din anii '80. În cele ce urmează, vom încerca să prezentăm principiile care stau la baza generării unei plasme RF la suprafaţa unui material neconductor din care sunt eliberaţi atomi, fie cu scopul analizei chimice a materialului, fie pentru corodarea lui în vederea fabricării circuitelor integrate.

Dacă pe o probă confecţionată din material dielectric, aflată pe electrodul unei incinte de descărcare (Fig.5.8), se aplică o diferenţă de potenţial constantă, ea se comportă ca un condensator, nepermiţând trecerea unui curent care să fie capabil să întreţină descărcarea în gaz. Răspunsul potenţialului suprafeţei izolatorului este asemănător cu descărcarea unui condensator (Fig.5.9).

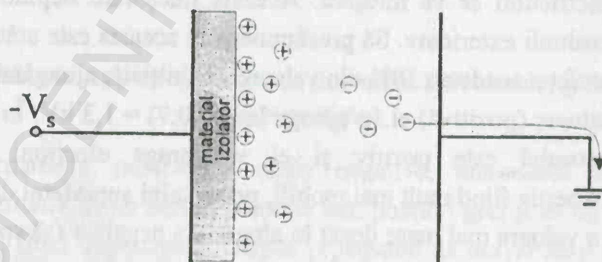


Fig.5.8 – Acumularea de sarcină pe suprafaţa unei probe izolatoare.

Dielectricul aflat pe electrodul pe care se aplică potenţialul negativ $-V_s$ se comportă ca un condensator. Din acest motiv, tensiunea pe el nu poate varia în salt şi imediat după aplicarea potenţialului exterior, potenţialul suprafeţei care se află

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în contact cu gazul va fi tot $-V_s$. Dacă tensiunea iniţială între cei doi electrozi este suficientă pentru amorsarea unei descărări, atunci ionii pozitivi se vor acumula pe suprafaţa dielectricului, anulând potenţialul negativ al acesteia. Deoarece dielectricul nu permite trecerea curentului continuu prin el, descărcarea se va stinge.

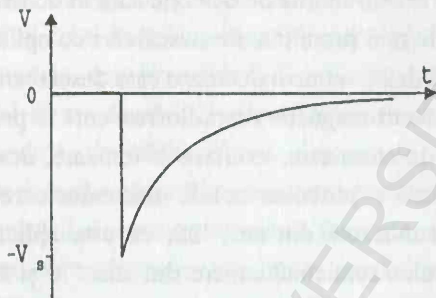


Fig.5.9 - Răspunsul potenţialului unei suprafeţe izolatoare la o tensiune continuă.

Cu totul altfel se petrec lucrurile dacă între cei doi electrozi se aplică o diferenţă de potenţial alternativ, cu o frecvenţă care să nu permită ionilor pozitivi (mai puţin mobili decât electronii) să se deplaseze în ritmul variaţiilor câmpului exterior. Să presupunem că potenţialul alternativ este de forma unor impulsuri dreptunghiulare cu amplitudinea de 2 kV (vârf la vârf, Fig.5.10a).

Evoluţia în timp a potenţialului suprafeţei dielectricului este prezentată în Fig.5.10b. Dacă primul impuls este negativ, în timpul duratei sale potenţialul suprafeţei dielectricului se va micşora. Această micşorare depinde de perioada impulsurilor tensiunii exterioare. Să presupunem că aceasta este atât de mică încât potenţialul suprafeţei scade cu 30% din valoarea sa iniţială, ajungând la -0,7 kV. În alternanţa următoare (pozitivă) el va ajunge la 2+(-0,7) = 1,3 kV. În timpul acestei alternanţe electrodul este pozitiv şi el va atrage electroni pe suprafaţa dielectricului. Aceştia fiind mult mai mobili, potenţialul suprafeţei dielectricului se va micşora cu o valoare mai mare decât în alternanţa negativă (să spunem cu 55%) ajungând la aproximativ 0,6 kV. În a doua alternanţă negativă potenţialul suprafeţei izolatoare va ajunge la valoarea de -1,4 kV şi va scădea la aproximativ – 1 kV, după care fenomenele se vor repeta, astfel încât potenţialul mediu al suprafeţei dielectricului va deveni negativ. Din punct de vedere electric, în regim staţionar potenţialul suprafeţei dielectricului va avea o componentă continuă negativă peste care se suprapune componenta alternativă. De regulă, valoarea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

componentei continue negative este egală cu jumătate din tensiunea vârf-vârf a semnalului alternativ aplicat între electrozi (în exemplul de mai sus, -1 kV). Ea depinde de geometria electrozilor şi de parametrii de operare a plasmei. Deoarece suprafaţa liberă a probei dielectrice este la un potenţial mediu negativ, electrodul pe care se află ea este asimilat catodului dintr-o descărcare în curent continuu, atribuindu-i-se această denumire, deşi operarea se face în curent alternativ.

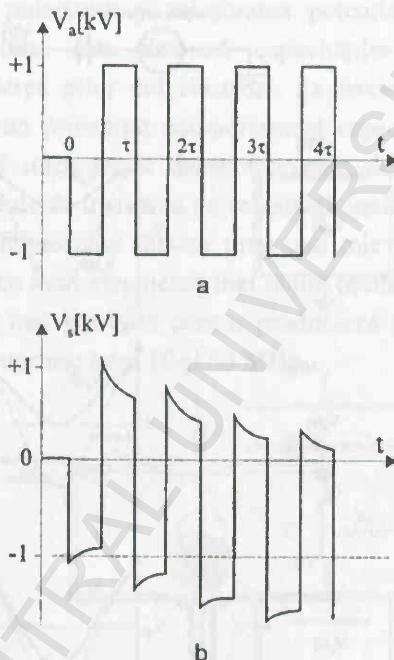


Fig.5.10 - Răspunsul potenţialului unei suprafeţe izolatoare (V_s) la o tensiune alternativă (V_a).

Ca urmare a polarizării medii negative, *materialul dielectric* este bombardat alternativ de un număr mare de ioni pozitivi grei şi de un număr mic de electroni uşori, fiind în consecinţă supus procesului de *pulverizare catodică*. Este important să subliniem încă odată, că natura capacitivă a proceselor care au loc la suprafaţa dielectricului este datorată mobilităţii diferite a celor două tipuri de purtători de sarcină: ionii pozitivi şi electronii. Această comportare nu se va regăsi în cazul în care pe electrod nu există materialul dielectric, potenţialul mediu al lui fiind nul.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Majoritatea electronilor din descărcare sunt produsul secundar al procesului de pulverizare. Ei sunt acceleraţi de către căderea normală de tensiune catodică şi intră în lumina negativă unde cedează energia atomilor de probă şi de gaz, producând excitări şi ionizări. Atomii de gaz care au nivele metastabile cu timp de viaţă ridicat pot influenţa ionizarea atomilor de probă prin procese de tip Penning.

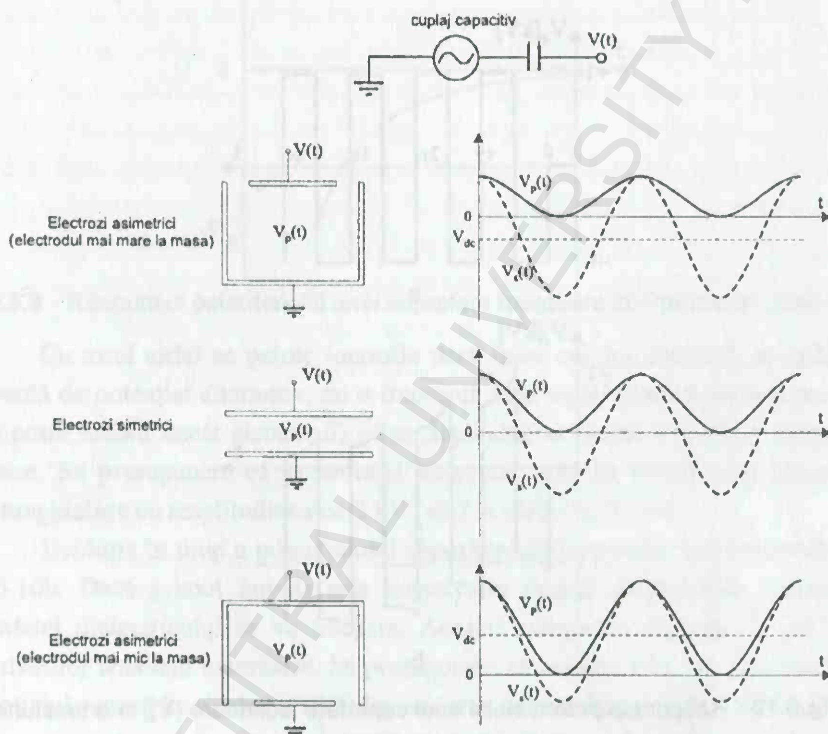


Fig.5.11 - Geometrii posibile pentru electrozi şi potenţialele electrice corespunzătoare.

Geometria descărcării reprezintă un factor critic de care depinde atât energia ionilor pozitivi care provoacă pulverizarea cât şi randamentul pulverizării. Valoarea negativă continuă a potenţialului suprafeţei libere a probei şi randamentul pulverizării sunt determinate de raportul ariilor suprafeţelor celor doi electrozi ai descărcării. După cum se vede din Fig.5.11, numai în condiţiile unei asimetrii puternice a electrozilor, suprafaţa dielectricului aflat pe electrodul pe care se aplică potenţialul RF va avea o componentă continuă a potenţialului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această componentă este negativă dacă potențialul RF se aplică pe electrodul mai mic. Capacitatea dintre sursa RF și descărcare din schema de alimentare (Fig.5.11 sus) reprezintă capacitatea electrică a probei dielectrice. Liniile punctate reprezintă potențialele de polarizare (RF și continuuu) ale dielectricului iar linia continuă reprezintă potențialul plasmei. După cum se poate observa, mărirea raportului dintre suprafața anodului și suprafața catodului determină creșterea tensiunii continue negative de polarizare și micșorarea potențialului plasmei. Această distribuție a potențialului este datorată capacităților diferite ale spațiilor întunecoase din apropierea celor doi electrozi. La frecvențe de ordinul câtorva MHz aceste spații au un pronunțat comportament capacitiv deoarece frecvența cîmpului RF este mai mică decât decât frecvența de rezonanță ciclotronică electronică și mai mare decât frecvența de rezonanță ionică. Astfel, electronii pot să traverseze spațiile întunecoase într-un timp mai mic decât cel corespunzător unui ciclu RF, în timp ce ionii efectuează mai multe oscilații în același interval de timp. Frecvențele cele mai potrivite pentru producerea pulverizării catodice cu randament optim sunt cuprinse între 10 și 50 MHz.

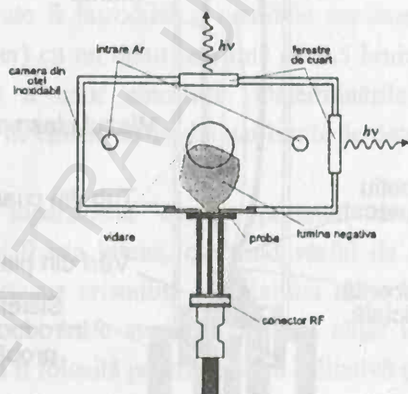


Fig.5.12 - Incintă de pulverizare în descărcarea luminiscentă.

În Fig.5.12 este prezentată o incintă standard pentru producerea pulverizarii în câmp de radiofrecvență la presiune subatmosferică. Ea este astfel dimensionată încât densitatea de putere la suprafața probei să fie optimă și randamentul de pulverizare să fie maxim.

O altă geometrie a electrozilor folosită cu succes pentru amorsarea plasmei cuplate capacitiv de putere mică (30 W, 12 MHz) și medie (100-500 W, 27,12

MHz) este geometria vârf-inel. Plasma, generată la presiune atmosferică, este în contact numai cu unul dintre electrozi, care este vârful ascuțit de platină al unui electrod cilindric de alamă cu diametrul exterior de 8 mm și lungimea de 60 mm. Acest electrod este plasat în interiorul unui tub de cuarț (cu diametrul interior de 15 mm, cel exterior de 18 mm și lungimea de 100 mm) susținut de sistemul de introducere a probei care este confecționat din teflon (PTFE) și care asigură o curgere laminară a aerosolului (proba lichidă pulverizată pneumatic) de-a lungul tubului (Fig.5.13). La o distanță de 45 mm de vârful de platină, tubul de cuarț este înconjurat de al doilea electrod (contraelectrod) care are formă inelară și care asigură simetria liniilor de câmp electromagnetic și deci simetria descărcării. Gazul de întreținere a plasmei este și cel care pulverizează și transportă proba și are un debit de 0,6 - 1,5 $l \cdot min^{-1}$.

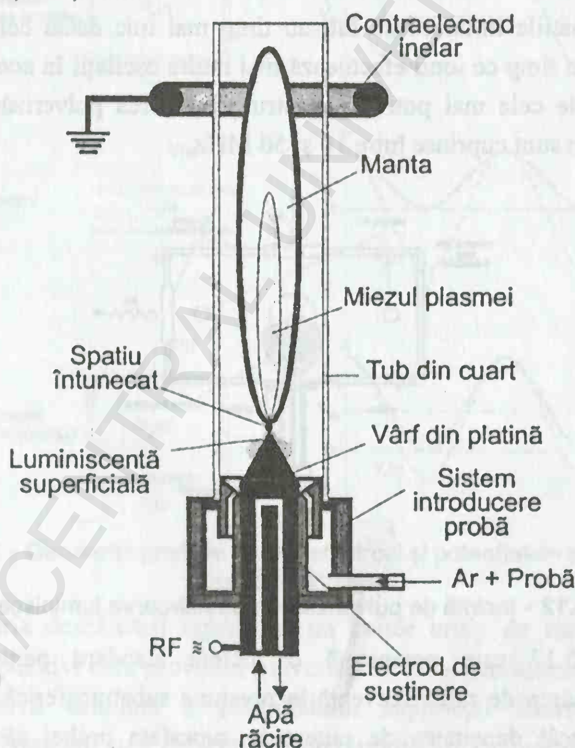


Fig.5.13 - Plasma cuplată capacitiv în geometrie vârf-inel.

În contrast cu plasmele capacitive descrise anterior care aveau un aspect omogen, plasma generată într-o geometrie asimetrică a electrozilor de tip vârf-inel

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

are patru zone caracteristice. În imediata vecinătate a vârfului de susţinere a plasmei se poate observa un strat subţire (sub 1 mm) foarte luminos numit *luminiscenţă superficială* şi care are toate caracteristicile unei căderi normale de tensiune catodică din descărcarea în curent continuu. Plasma propriuzisă constă dintr-un *miez* care în argon este alb-strălucitor şi are o temperatură de 3500 - 4000K, şi o *manta* mai rece şi mai puţin strălucitoare decât miezul şi care-l înconjoară pe acesta.

Ultimele două zone sunt separate de luminiscenţa superficială printr-un *spaţiu întunecat* similar spaţiilor întunecate din descărcările în curent continuu. Din punct de vedere analitic sunt importante miezul descărcării şi luminiscenţa superficială.

În miez, elementele introduse prin pulverizare pneumatică din fază lichidă sunt atomizate, excitate şi ionizate şi, la revenirea pe starea fundamentală emit radiaţii fotonice caracteristice. Introducerea aerosolului se face printr-un dispozitiv cu douăsprezece canale dispuse concentric cu vârful de susţinere a plasmei. Aceasta asigură o curgere laminară a gazului prin tubul de cuarţ, fără perturbarea plasmei. În plasmă poate fi introdusă o cantitate suplimentară de gaz (aer sau amestec de argon cu aer) cu un debit mai mic de 0,5 $l \cdot min^{-1}$ pentru a îmbunătăţi condiţiile de excitare a unor elemente. Determinările făcute cu metodele spectroscopiei atomice de emisie au evidenţiat limite de detecţie de la $ng \cdot ml^{-1}$ până la zeci de $\mu g \cdot ml^{-1}$.

Luminiscenţa superficială este importantă deoarece ionii pozitivi, acceleraţi în câmpul ei foarte intens, ciocnind vârful de susţinere, îşi transferă energia atomilor din reţeaua cristalină a metalului eliberându-i şi permiţându-le accesul în miezul plasmei unde sunt excitaţi sau chiar ionizaţi. In consecinţă, această geometrie poate fi folosită pentru analiza calitativă şi cantitativă a probelor solide dacă vârful de susţinere este confecţionat chiar din aceste probe, cu limite de detecţie de ordinul $10^{-3} - 10^{-2}$ % pentru unele elemente.

5.4.3 Sursa spectrală tandem

Sursa spectrală tandem ICP-CCP este obţinută din sursa "tradiţională" de plasmă cuplată inductiv, căreia i se adaugă un electrod metalic ascuţit conectat la potenţial nul şi care este plasat deasupra plasmei cuplate inductiv, coaxial cu bobina de radiofrecvenţă (Fig.5.14). El este confecţionat din alamă şi este răcit cu apă.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

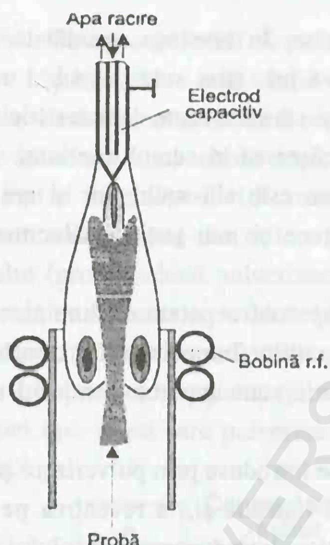


Fig.5.14 - Sursa spectrală tandem.

Această geometrie permite formarea unei descărcări auxiliare datorată câmpului electric care ia naştere între extremitatea superioară a bobinei de radiofrecvenţă şi vârful electrodului ascuţit, mecanismul de transfer a energiei de la câmp la plasmă fiind unul capacitiv. Prezenţa electrodului suplimentar tinde să localizeze descărcarea pe vârful lui, permiţând curentului capacitiv să se scurgă spre masă traversând zona analitică normală şi contribuind astfel la înbunătăţirea capacităţii de atomizare şi excitare a plasmei în ansamblul ei. În acest fel se pot obţine performanţe analitice comparabile cu cele ale plasmei cuplate inductiv dar cu o putere consumată mai mică. Faptul că transferul energiei de radiofrecvenţă absorbită de plasmă în energie de excitare şi radiativă este mai eficient în cazul sursei tandem este confirmat şi de faptul că plasma în sursa tandem de 500 W este mai intensă şi mai robustă decât plasma cuplată inductiv cu puterea de 1500 W.

Formarea descărcării capacitive are următoarele efecte asupra plasmei cuplate inductiv peste care este suprapusă: îi elimină coada, produce o mică descărcare globulară albăstruie pe vârful electrodului şi determină o creştere uşoară a diametrului porţiunii de plasmă care se află în interiorul tubului de cuarţ.

O plasmă de heliu din sursa tandem poate funcţiona stabil într-un domeniu de puteri absorbite cuprins între 250 W şi 700 W. La puteri mai mici nu mai poate

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fi amorsată iar la puteri mai mari apare fenomenul de pulverizare catodică din electrodul capacitiv datorită creşterii căderii normale de tensiune catodică.

Ca sursă spectrală, această plasmă combinată a fost folosită pentru analiza substanţelor gazoase nemetalice conţinând F, Cl, Br, I, S şi C. Ele au fost introduse într-o plasmă de heliu cu puterea de 500 W, fie prin injectarea directă a probei uscate, fie prin preamestecarea cu vapori de apă obţinuţi prin pulverizare ultrasonică înainte de injectarea în plasmă. Limitele de detecţie obţinute sunt comparabile sau mai bune decât cele obţinute într-o plasmă plasmă de heliu cuplată inductiv cu puterea de 1500 W iar pentru F sunt chiar de şase ori mai mici. Deoarece fluorul, are cea mai mare energie de ionizare dintre elementele amintite mai sus, această limită de detecţie foarte bună nu face decât să evidenţieze eficienţa sursei tandem ICP-CCP. Din punct de vedere al parametrilor fizici, densitatea de electroni este mai mare decât cea din aceeaşi plasmă cuplată inductiv ($7{,}4 \cdot 10^{13}$ cm^{-3} faţă de $5{,}6 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}), în timp ce temperaturile de excitare pentru clor şi temperaturile rotaţionale pentru azot sunt aproape egale (6000 K, respectiv 1800 K).

5.5 Surse spectrale cu plasmă de microunde

Descărcările în microunde au fost observate pentru prima dată în anii '40 de către fizicieni şi inginerii electronişti ca fenomene nedorite şi perturbatoare apărute în timpul cercetărilor efectuate pentru dezvoltarea sistemelor RADAR. Plasmele de microunde sunt produse prin interacţiunea dintre un câmp electric de ultraînaltă frecvenţă (uzual 2,45 GHz) şi gaze. Ele por fi clasificate în două categorii: ***plasme induse în microunde*** (MIP) şi ***plasme capacitive în microunde*** (CMP). Ambele tipuri de plasme de microunde pot fi întreţinute la presiuni subatmosferice sau la presiune atmosferică, absorbind puteri scăzute sau medii de la câmp.

5.5.1 Plasma indusă în microunde

O plasmă indusă în microunde este o descărcare fără electrozi, generată într-un tub de sticlă, cuarţ sau ceramic, având un diametru interior de la câţiva milimetri până la câţiva centimetri. Energia de microunde poate fi transferată către plasmă folosind o cavitate rezonantă, un ghid de undă coaxial sau o altă structură de microunde cuplată cu un ghid de undă rectangular alimentat de la un magnetron (generatorul de microunde).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În primul caz, rolul cavităţii rezonante este acela de a permite formarea unei unde electromagnetice staţionare care să aibă un maxim de câmp electric în vecinătatea torţei de plasmă. Modurile rezonante ale acestor cavităţi pot fi clasificate în moduri transversal electrice (TE) şi transversal magnetice (TM). Deseori aceste moduri nu pot exista în formă pur electrică sau formă pur magnetică şi în aceste cazuri se vorbeşte despre moduri hibride. Cavitatea care a devenit cea mai utilizată pentru generarea plasmelor induse în microunde care urmează să fie folosite ca surse spectrale sau surse de ioni este cea de tip TM_{010}. Ea s-a dovedit a fi foarte eficientă în generarea plasmelor de heliu sau argon la presiune atmosferică, folosind puteri de intrare foarte mici (40-100 W).

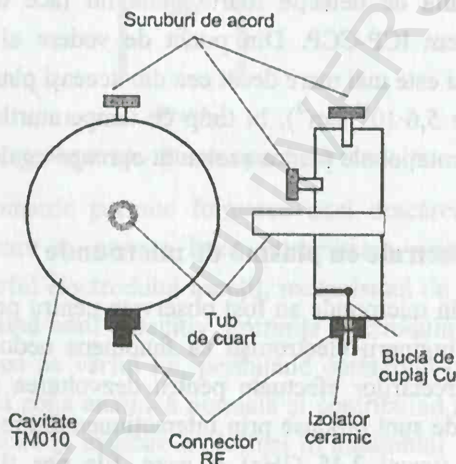


Fig.5.15 - Cavitatea TM_{010} pentru plasma indusă în microunde.

În Fig.5.15 este prezentată schematic o astfel de cavitate. Ea este de forma unei cutii de medicamente şi este alcătuită dintr-un corp cilindric cu fund fix şi capac demontabil. Tubul de descărcare (torţa) este montat în centrul cavităţii, în lungul axului ei. Energia de microunde este transferată spre cavitate prin intermadiul unei antene de cuplaj sub formă de buclă, confecţionată din sârmă de cupru cu diametrul de 1 mm. Rezonanţa cavităţii este obţinută cu ajutorul unor şuruburi de acord poziţionate fie în peretele cilindric, fie în capacul cavităţii.

În cel de-al doilea caz, microundele generate de un magnetron sunt transferate către o bobină eleicoidală prin intermediul unui cuplor direcţional şi unui transformator de mod, şi sunt absorbite sub formă de unde circular polarizate

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de către plasma aflată în tubul de descărcare plasat în interiorul bobinei elicoidale. Piesa cea mai importantă a acestui ansamblu este *transformatorul de mod*, a cărui schemă este prezentată în Fig.5.16. El este alcătuit din două părţi: una este un ghid de undă dreptunghiular cu înălţime redusă pentru realizarea adaptării între impedanţa bobinei elicoidale împreună cu plasma şi impedanţa sursei de microunde; cealaltă este un ghid de undă coaxial cu o impedanţă de 50 Ω, cuplat cu ghidul de undă dreptunghiular. Un capăt al bobinei elicoidale (cu două spire) este conectat la conductorul interior al ghidului de undă coaxial, iar celălalt la flanşa de capăt a conductorului exterior. Torţa constă din două tuburi concentrice de cuarţ şi este răcită cu aer. Debitul gazului transport-probă (Ar) este de 0,35 - 0,5 $l \cdot min^{-1}$, iar debitul aerului de răcire este de 60 - 70 $l \cdot min^{-1}$.

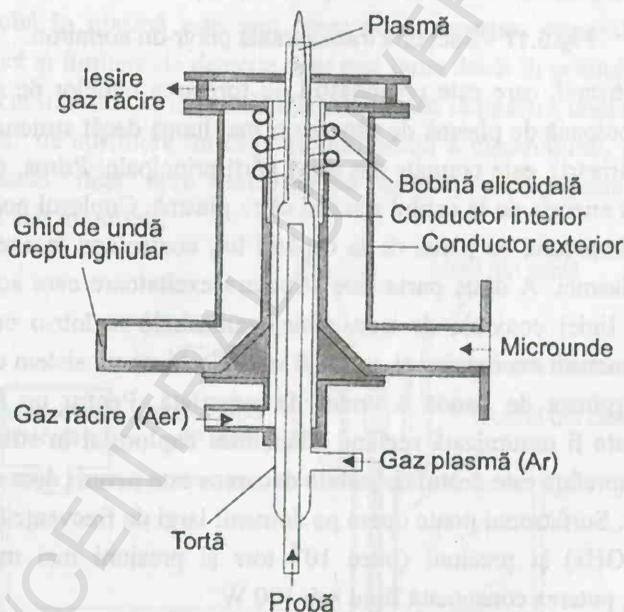


Fig.5.16 - Transformatorul de mod pentru plasma indusă în microunde.

O altă structură de microunde pentru generarea plasmelor induse este *surfatronul* (Fig.5.17). Plasma de microunde de suprafaţă este legată de propagarea microundelor pe suprafaţa de separare dintre două medii. Dacă undele de suprafaţă într-un mediu gazos au energie suficientă, ele pot genera plasma şi o pot întreţine simultan cu propagarea lor.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

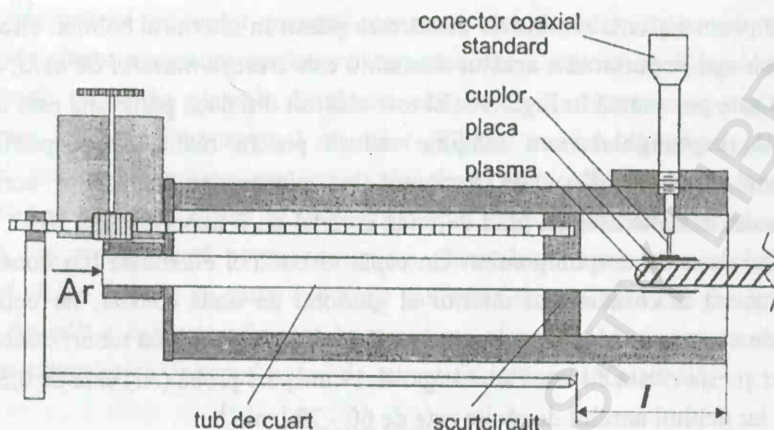


Fig.5.17 - Secțiune transversală printr-un surfatron.

Surfatronul, care este responsabil de formarea undelor de suprafață care generează o coloană de plasmă de câteva ori mai lungă decât structura excitatoare (zeci de centimetri), este compus din două părți principale. Prima, este un cuplor care transferă energia de la cablul coaxial către plasmă. Cuplorul poate fi deplasat pe verticală împreună cu placa de la capătul lui, controlând în acest fel energia transferată plasmei. A doua parte este structura excitatoare care acționează ca o prelungire a liniei coaxiale de transmisie, extinzându-se într-o cușcă Faraday. Lungimea structurii excitatoare, *l*, poate fi modificată cu un sistem cremalieră. Ea determină lărgimea de bandă a undei de suprafață. Pentru un *l* dat, puterea reflectată poate fi minimizată reglând adâncimea cuplorului în structură. Plasma undelor de suprafață este destul de stabilă deoarece este permis doar un singur mod de propagare. Surfatronul poate opera pe domenii largi de frecvențe (de la 27 MHz pînă la 10 GHz) și presiuni (între 10^{-4} torr și presiuni mai mari decât cea atmosferică), puterea consumată fiind sub 100 W.

Pentru o plasmă indusă în microunde la presiune atmosferică, cu puterea de 100W, temperaturile de excitare sunt de aproximativ 5000 K pentru Ar și 7200 K pentru He, iar densitățile de electroni sunt în domeniul 10^{14}-10^{16} cm^{-3}. Această plasmă poate fi folosită pentru analiza probelor gazoase, lichide și solide, limitele de detecție fiind cuprinse în domeniul 10^{-3}-10^{3} $ng \cdot ml^{-1}$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.5.2 Plasma cuplată capacitiv în microunde

În cazul generării plasmei cuplate capacitiv în microunde, undele generate de magnetron sunt transmise prin intermediul unui ghid de undă dreptunghiular către un ghid de undă coaxial, al cărui conductor central este chiar electrodul pe care se va forma o plasmă sub formă de flacără. Electrodul central poate fi confecţionat din platină, wolfram, aluminiu, grafit sau alte materiale conductoare. Au fost concepute două tipuri de configuraţii geometrice pentru electrod: în una electrodul este o baghetă cilindrică ascuţită la vârf, proba şi gazul transport-probă difuzând în plasmă prin partea inferioară a ei imediat deasupra vârfului, iar în cealaltă electrodul este tubular, proba fiind transportată de gaz direct în miezul plasmei. În acest caz interacţia plasmă-probă este mai intensă, concentraţia de atomi de probă în plasmă este mai mare şi, ca urmare, raportul semnal/fond, semnal/zgomot şi limitele de detecţie sunt mai bune decât în primul. Dezavantajul electrodului central tubular constă în dificultăţile de obţinere a unei plasme care să aibă ca "bază" de susţinere întreaga circumferinţă a electrodului, cunoscut fiind faptul că plasma "fuge" spre zonele de pe suprafaţa de susţinere care prezintă neregularităţi sau impurităţi.

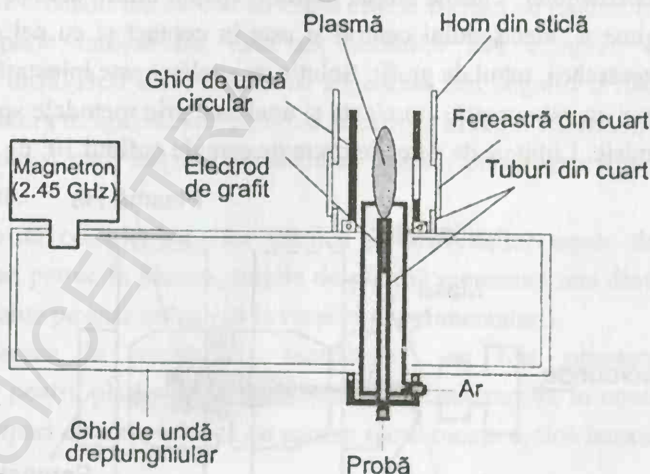


Fig.5.18 - Generator pentru plasma de microunde cuplată capacitiv.

În Fig.5.18 este prezentată schema unui generator de plasmă de microunde cuplată capacitiv cu electrod central tubular. Puterea de operare este de 600 W deoarece s-a constatat că la puteri sub 400 W densitatea de energie din plasmă este

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

insuficientă pentru a asigura vaporizarea şi atomizarea probelor solide şi lichide, iar introducerea aerosolului poate cauza dezadaptarea impedanţelor sistemului şi stingerea plasmei. Torţa este asemănătoare cu cea utilizată pentru generarea plasmei cuplate inductiv, având însă numai două tuburi de cuarţ. Tubul interior se termină cu un vârf de grafit de aproximativ 5 cm lungime prevăzut cu un canal longitudinal cu diametrul de 1mm prin care proba poate intra în plasmă. El reprezintă şi electrodul central al ghidului coaxial. Un horn de sticlă prevăzut cu ferestre de cuarţ pentru transmisia radiaţiei plasmei protejează plasma împotriva curenţilor de aer care ar putea provoca instabilităţi ale ei. Gazul pentru întreţinerea plasmei (Ar, He) are un debit de aproximativ 6 $l\,min^{-1}$ iar cel necesar pulverizării şi transportului probei, de 0.4 $l\,min^{-1}$. Zona de observare a semnalului de emisie este localizată chiar deasupra electrodului de grafit.

O altă sursă spectrală cu plasmă cuplată capacitiv în microunde în care proba este vaporizată pe cale electrotermică, este prezentată în Fig.5.19. Ea este similară sistemului FAPES din radiofrecvenţă, operând însă în banda de frecvenţe de microunde de 2,45 GHz. Energia de microunde este furnizată electrodului central de grafit printr-o antenă astfel acordată încât să se lucreze în regim de adaptare a impedanţelor. Plasma umple uniform spaţiul dintre cei doi electrozi pe întreaga lungime a electrodului central şi este în contact şi cu cel de al doilea electrod al descărcării, tubul de grafit. Soluţia de analizat este injectată pe peretele cuptorului, apoi ea este uscată, atomizată şi analizată prin metodele spectroscopiei atomice de emisie. Limitele de detecţie obţinute sunt de ordinul 10^1 pg.

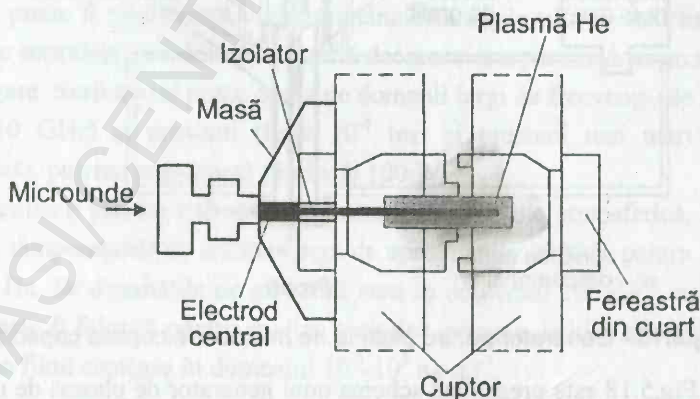


Fig.5.19 - Sistemul FAPES pentru microunde.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Drept gaz suport-plasmă a fost folosit heliul cu un debit cuprins între 50 şi 360 $ml \cdot min^{-1}$. Datorită bunei stabilităţi în timp a acestui tip de plasmă a fost lansată ideea utilizării ei în procesul de analiză a probelor solide prin pulverizare catodică (sputtering).

5.6 Torţe de plasmă

Performanţele analitice ale surselor spectrale cu plasmă sunt puternic dependente de zona din plasmă în care este introdusă proba care urmează să fie analizată. Pentru obţinerea unui raport semnal/zgomot cât mai bun este necesar ca proba să ajungă în acele zone ale plasmei în care capacitatea de disociere, atomizare şi excitare a plasmei este cea mai mare. Atingerea acestui deziderat depinde de starea în care se află proba (lichidă sau solidă), de sistemul de introducere a ei în plasmă şi de configuraţia geometrică a incintei în care este generată plasma.

După cum am mai arătat, în cazul unei plasme întreţinută la presiune atmosferică nu poate fi vorba despre o incintă închisă în care ea să fie confinată. În majoritatea cazurilor plasma este amorsată şi întreţinută într-un tub de cuarţ sau alt material termorezistent, tub care la un capăt este în contact cu mediul înconjurător. Tubul face parte întotdeauna dintr-un ansamblu mai complex care poartă denumirea de torţă. Deşi acest termen ne sugerează mai degrabă o flacără, el este folosit în literatura de specialitate pentru a simboliza întregul ansamblu în care este generată plasma şi care asigură introducerea gazului plasmogen şi a probei care trebuie studiată.

Datorită complexităţii lor tehnice şi necesităţilor legate de procesele chimice care se petrec în plasmă, torţele de plasmă reprezintă una dintre cele mai delicate probleme pe care trebuie să la rezolve experimentatorii.

Deoarece în paragrafele anterioare au fost prezentate torţele convenţionale pentru plasmele de radiofrecvenţă şi microunde, în continuare vom prezenta alte tipuri de torţe folosite cu succes spctrometria optică bazată pe sursele cu plasmă.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.6.1 Torțe pentru plasma de radiofrecvență (RF)

5.6.1.1 Torțe pentru plasma RF cuplată inductiv

Principial, un tub de cuarț parcurs de un curent laminar de gaz, plasat în interiorul unei bobine parcurse de un curent de radiofrecvență, este suficient pentru a genera o plasmă cuplată inductiv (ICP) dacă în gaz se generează purtători inițiali de sarcină (de exemplu cu o bobină Tesla). Rezultatul va fi o plasmă de forma unei sfere alungite susținută numai în câmpul de radiofrecvență. Comportarea ansamblului plasmă-tub depinde de diametrul acestuia, de debitul de gaz și de puterea absorbită de plasmă. În cazul în care curentul de radiofrecvență este mare, plasma poate ajunge în contact cu tubul de cuarț și, datorită temperaturii ei foarte ridicate, îl poate topi. De aceea este necesară răcirea tubului de cuarț fie cu apă, fie cu aer, fie prin introducerea tangențială a unui curent suplimentar de gaz, similar gazului plasmogen. Atunci când răcirea se face cu apă, tubul de cuarț devine peretele interior al unui condensator. Dacă răcirea se face prin introducerea tangențială a gazului, atunci este necesar un tub de cuarț exterior, concentric cu primul și mai înalt decât el, formându-se astfel un strat de gaz mai rece care învelește plasma și o împiedică să atingă tubul de cuarț. De asemenea, datorită debitului mai ridicat al curentului tangențial de gaz (12 - 20 $l\cdot min^{-1}$) plasma se alungește mult în exteriorul sistemului de tuburi, având aspectul cozii unei comete. S-a constatat că plasma poate fi susținută numai în curentul tangențial de gaz deoarece în zona de deasupra tubului mai scurt, datorită depresiunii create pe axul tubului, gazul se va extinde în interior și plasma se va forma deasupra lui. În plus, așa cum am arătat în paragraful 5.4.1, introducerea tangențială a gazului favorizează amorsarea mai ușoară a plasmei și pătrunderea probei prin plasma cuplată inductiv (vezi și Fig.5.4 și 5.5). Proba este introdusă printr-un al treilea tub cu diametrul mai mic decât primele două, aflat chiar pe axul sistemului, cu orificiul de ieșire la nivelul tubului intermediar sau cu 1 mm mai jos.

În literatura de specialitate atunci când se vorbește de curentul exterior de gaz se folosește noțiunea de gaz de răcire, iar atunci când se vorbește de curentul intermediar se folosește noțiunea de gaz plasmogen. Curentul de gaz care pulverizează sau preia proba și o introduce în plasmă este cunoscut sub denumirea de gaz de transport, injector sau nebulizator.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru prevenirea supraîncălzirii torţei poate fi folosită şi răcirea cu aer, renunţând la curentul exterior de gaz şi economisind gazul plasmogen care de obicei este scump. Experimental s-a constatat că pentru menţinerea tubului de cuarţ la o temperatură mai mică de 1000 K, la un consum de argon de 1 l·min^{-1}, este necesar ca peretele torţei să disipe în mediul ambiant o putere de 200 W. Această putere poate fi preluată de un curent de aer cu un debit de 50 l·min^{-1}. În Fig.5.20 este prezentat sistemul de răcire cu aer a unei torţe de plasmă cuplată inductiv.

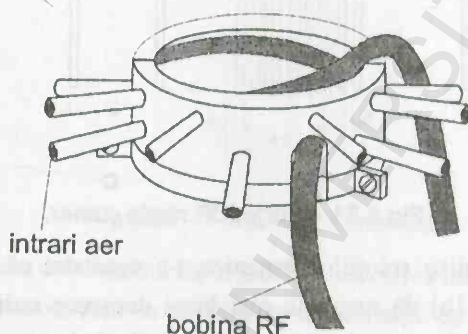


Fig.5.20 – Dispozitivul de răcire cu aer pentru torţe ICP.

El constă din două piese semicilindrice, prinse împreună cu două şuruburi şi fixate forte strâns pe bobina de radiofrecvenţă. Aerul este introdus în interiorul bobinei de radiofrecvenţă prin 14 tuburi dispuse echidistant pe întreaga circumferinţă şi înclinate la 10° faţă de verticală. Întreg dispozitivul este confecţionat din teflon.

Cu acest sistem de răcire au dost experimentate diferite tipuri de torţe, prezentate în Fig.5.21 (dimensiunile sunt date în mm). Astfel torţa din Fig.5.21a este construită doar din două tuburi de cuarţ şi poate fi folosită cu succes la analiza soluţiilor apoase.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

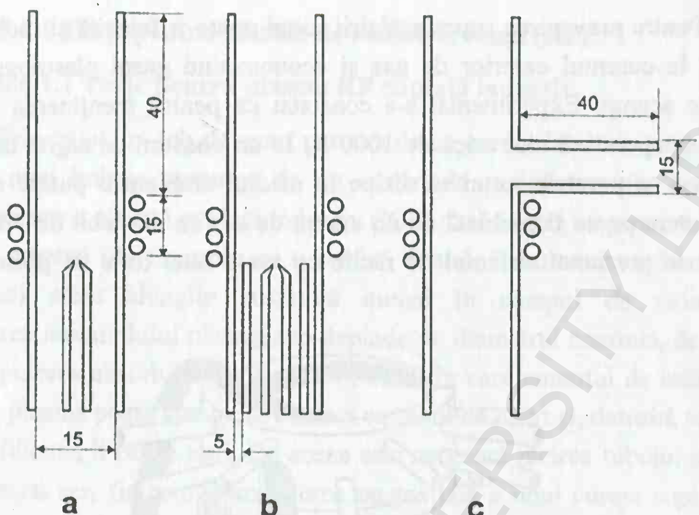


Fig.5.21 – Torţe ICP răcite cu aer.

Pentru analiza soluţiilor organice s-a constatat că torţa cu trei tuburi concentrice (Fig.5.21b) dă rezultate mai bune deoarece curentul intermediar de argon asigură o stabilitate mai bună a plasmei. Ambele torţe se extind cu 55-60 mm deasupra bobinei de radiofrecvenţă pentru a proteja plasma de turbulenţele create de aerul de răcire. Efectul acestei extensii este creşterea intensităţii de emisie a continuumului şi descreşterea intensităţii de emisie a benzilor moleculare. În plus, faptul că plasma se află în totalitate în interiorul tubului de cuarţ favorizează depunerile de carbon pe tub şi necesitatea curăţirii sale destul de des. Acest inconvenient poate fi atenuat prin adăugarea unei extensii laterale, perpendiculară pe tub, prin care să poată fi observată plasma (Fig.5.21c). S-a constatat că tubul lateral nu afectează stabilitatea plasmei.

Pentru evitarea folosirii unor debite mari de argon dar şi a unor sisteme destul de complicate de răcire cu aer, s-a studiat posibilitatea folosirii în construcţia torţei a unor materiale refractare: alumina, carbura de siliciu sau nitrura de bor. În Fig.5.22 este prezentată o astfel de torţă în care în zona cea mai afectată de supraîncălzire a tubului exterior de cuarţ a fost intercalată o porţiune confecţionată din nitrură de bor. Părţile componente sunt prelucrate astfel încât să poată fi asamblate fără a fi necesară folosirea vreunui adeziv.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

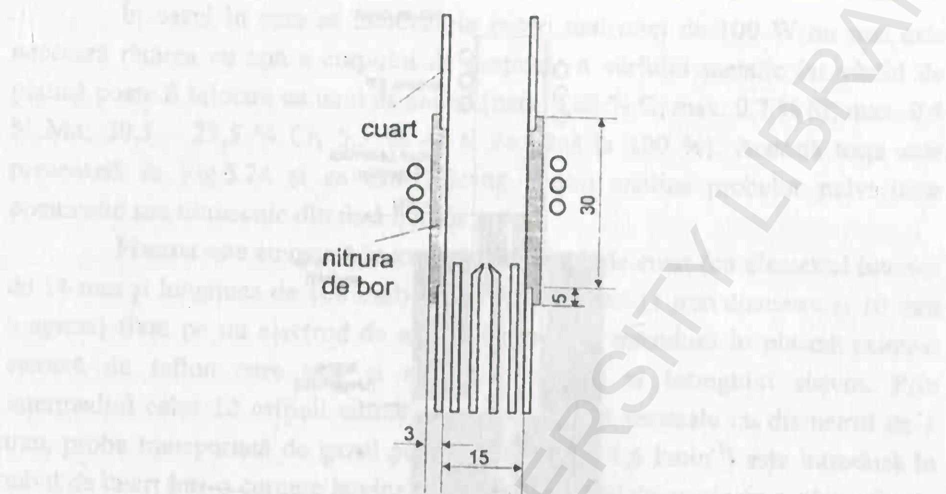


Fig.5.22 – Torță ICP combinată.

Micșorarea consumului de argon fără afectarea randamentului de răcire a tubului exterior și reducera la maximum a cantității de cuarț consumate sunt deziderate majore ale oricărui proiectant de torțe. În Fig.5.23 este prezentată o torță pentru plasma cuplată inductiv cu consum redus de argon. Ea are în construcție un singur tub de cuarț cu diametrul interior de 14 mm și lungimea de 100 mm iar tuburile interior și intermediar ale torței convenționale au fos înlocuie cu un sistem de introducere a probei format din materiale ieftine: textolit, sticlă de pyrex și alumină sinterizată. Față de torța convențională, debitul de argon de răcire poate fi cu aproximativ 35% mai mic iar plasma poate fi întreținută cu putere cu 38% mai mică. Cu toate că puterea este mai mică, se poate demonstra că densitatea de putere este cu aproximativ 12,5% mai mare decât în cazul torței convenționale. Aceasta asigură limite de detecție comparabile cu cele obținute cu torța convențională.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

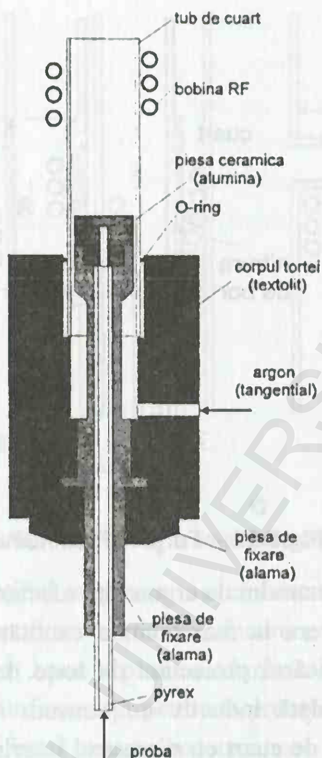


Fig.5.23 – Torţă cu consum redus de argon.

5.6.1.2 Torţe pentru plasma RF cuplată capacitiv

Plasma cuplată capacitiv (CCP) poate fi fără contact cu electrozii între care se aplică diferenţa de potenţial de radiofrecvenţă, în contact cu un ambii electrozi sau în contact doar cu un singur electrod. Datorită faptului că la presiune atmosferică sunt necesare puteri de la câteva zeci de waţi în sus, în acest caz plasma trebuie să fie în contact cu cel puţin un electrod iar al doilea electrod poate să existe sau nu.

O torţa convenţională pentru generarea unei plasme cuplate capacitiv cu electrod "cald" (electrodul la care este conectată tensiunea de radiofrecvenţă) cu vârf de platină a fost prezentată în Fig.5.13. Plasma, cu puteri de până la 500 W, este în contact cu electrodul de susţinere a ei iar al doilea electrod este un inel care înconjoară în exterior tubul de cuarţ.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul în care se lucrează la puteri mai mici de 100 W nu mai este necesară răcirea cu apă a corpului de susţinere a vârfului metalic iar vârful de platină poate fi înlocuit cu unul de kantal (max. 0,08 % C; max. 0,7 % Si; max. 0,4 % Mn; 20,5 – 23,5 % Cr, 5,3 % Al şi Fe până la 100 %). Această torţă este prezentată în Fig.5.24 şi ea este folosită pentru analiza probelor pulverizate pneumatic sau ultrasonic din fază lichidă.

Plasma este amorsată în interiorul unui tub de cuarţ (cu diametrul interior de 14 mm şi lungimea de 100 mm) pe vârful de kantal (1 mm diametru şi 10 mm lungime) fixat pe un electrod de alamă. Proba este introdusă în plasmă printr-o cameră de teflon care este şi suportul mecanic al întregului sistem. Prin intermediul celor 12 orificii cilindrice concentrice şi verticale cu diametrul de 1 mm, proba transportată de gazul plasmogen (argon, 1,6 $l \cdot min^{-1}$) este introdusă în tubul de cuarţ într-o curgere laminară. Deoarece vârful de susţinere a plasmei este foarte subţire şi ascuţit, câmpul electric în vecinătatea lui este foarte intens şi nu mai este necesar un contraelectrod exterior tubului de cuarţ pentru menţinerea plasmei.

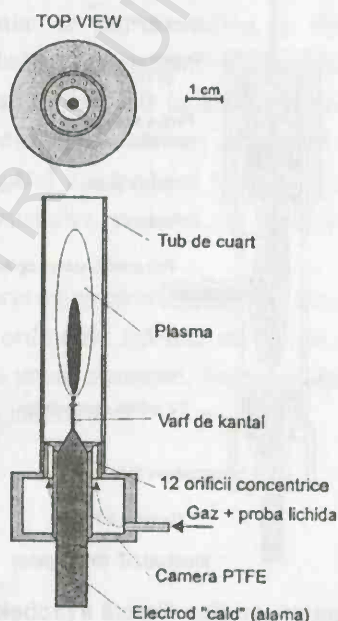


Fig.5.24 – Torţă CCP cu vârf de kantal.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prin modificarea convenabilă a torței precedente s-a realizat o torță pentru analiza directă a probelor solide neconductoare (Fig.5.25). Tubul de cuarț în interiorul căruia este generată plasma este prevăzut cu un tub lateral, perpendicular pe primul, cu diametrul de 5 mm și lungimea de 50 mm prin care se vizează plasma care se extinde și în el. Electrodul de susținere a plasmei este din tungsten cu diametrul de 4 mm și este ascuțit la 45°. Proba neconductoare solidă, de formă cilindrică, este fixată într-un suport din teflon, pe contraelectrodul din alamă. Pentru a obține proba sub această formă ea trebuie prelucrată mecanic sau poate fi presată din stare de pulbere. Producerea particulelor de probă și accederea lor în spațiul ocupat de plasmă este datorată unui proces asemănător cu pulverizarea catodică a metalelor în curent continuu. Procesul poate avea loc și în cazul corpurilor neconductoare electric dar numai în curent alternativ, datorită asimetriei geometrice a electrozilor și a polarizării suprafeței dielectricului care se comportă ca un condensator.

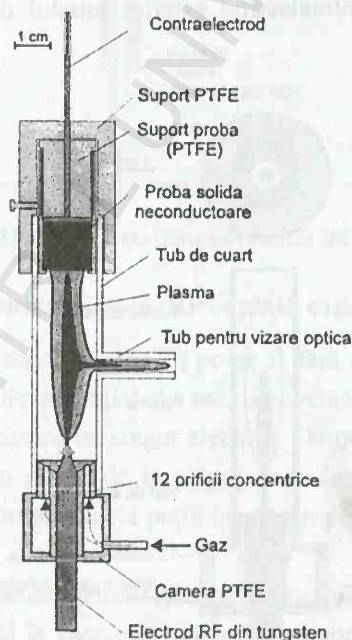


Fig.5.25 – Torță CCP pentru analiza directă a probelor solide neconductoare.

Un alt tip de torță pentru plasma cuplată capacitiv este cel care folosește ca electrod "cald" un tub metalic iar drept contraelectrod un inel conectat la masă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ideea folosirii unui astfel de electrod a fost sugerată de forma şi structura zonală a unei plasme cuplate inductiv, care permite întregii cantităţi de aerosol purtător de probă să traverseze plasma prin canalul central, pe întreaga lungime a ei. Electrodul tubular asigură formarea unui astfel de canal şi în cazul plasmei cuplate capacitiv. Deoarece proba este transportată în plasmă chiar de către gazul plasmogen, este clar că ea va trece în integralitate prin interiorul acesteia. Dezavantajul acestei torţe este acela că, spre deosebire de cazul în care electrodul "cald" este ascuţit, puterea de radiofrecvenţă necesară amorsării şi întreţinerii unei astfel de plasme este mai mare cu aproape un ordin de mărime. Explicaţia este simplă: spre deosebire de electrodul ascuţit care asigura o suprafaţă de contact metal-plasmă mică, în cazul electrodului tubular, pentru ca proba să se regăsească în integralitate în plasmă, ea trebuie să se formeze pe întreaga circumferinţă a tubului-electrod.

În Fig.5.26 este prezentată o torţă cu electrod tubular din molibden cu diametrul de 3,5 mm, pentru întreţinerea unei plasme de argon cuplată capacitiv la presiune atmosferică. Corpul torţei este confecţionat din alamă şi este răcit cu apă. În interiorul său este montat un tub din teflon cu diametrul de 5 mm care se continuă cu electrodul tubular cu diametrul interior de 2 mm. Ansamblul celor două tuburi se poate deplasa pe verticală în interiorul tubului de cuarţ cu diametrul interior de 15 mm. Electrodul inelar exterior, cu diametrul de 25 mm, este plasat la o distanţă de 5 mm de capătul electrodului tubular. Plasma formată în interiorul tubului de cuarţ are intensitatea maximă de emisie la 10-25 mm deasupra electrodului inelar.

Folosirea unor torţe cu electrod "cald" tubular a condus la obţinerea unor limite de detecţie cu 1-2 ordine de mărime mai bune decât în cazul torţelor cu electrod ascuţit sau, pentru unele elemente, limite de detecţie comparabile cu cele obţinute cu plasma cuplată inductiv.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

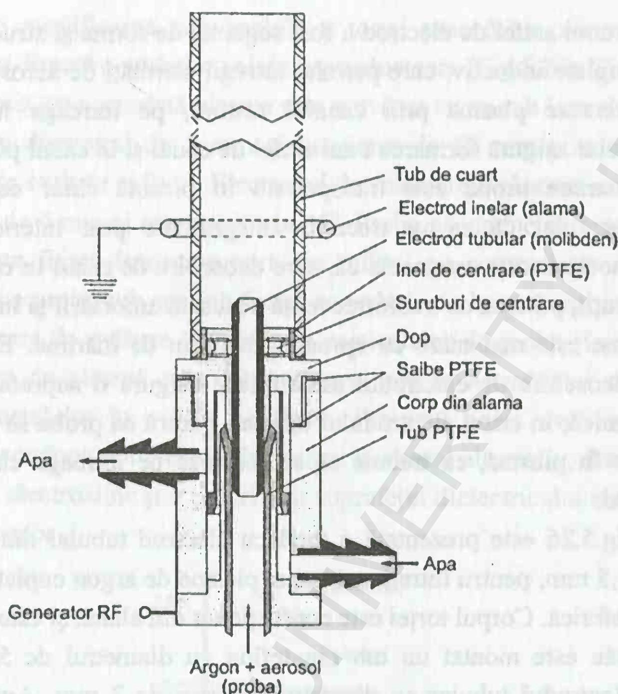


Fig.5.26 – Torţă CCP cu electrod tubular.

5.6.2 Torţe pentru plasma de microunde

În paragraful 5.5.2 au fost prezentate modurile de generare a principalelor tipuri de plasmă de microunde împreună cu torţele aşa-numite standard. Diferenţa dintre torţa pentru plasma capacitivă de microunde din Fig.5.18 şi cea din Fig.5.27 este modul de introducere a probei şi faptul că aceasta din urmă este alcătuită din trei tuburi de cuarţ. Cuplarea la câmpul de microunde se face prin intermediul unei antene terminată cu un vârf din material refractar. Pentru ca puterea în plasmă să fie maximă este necesar ca antena să fie plasată la o distanţă egală cu un sfert din lungimea de undă în ghid faţă de capătul ghidului dreptunghiular. Microundele sunt direcţionate spre vârful antenei printr-un ghid de undă coaxial, montat perpendicular pe ghidul de undă dreptunghiular.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

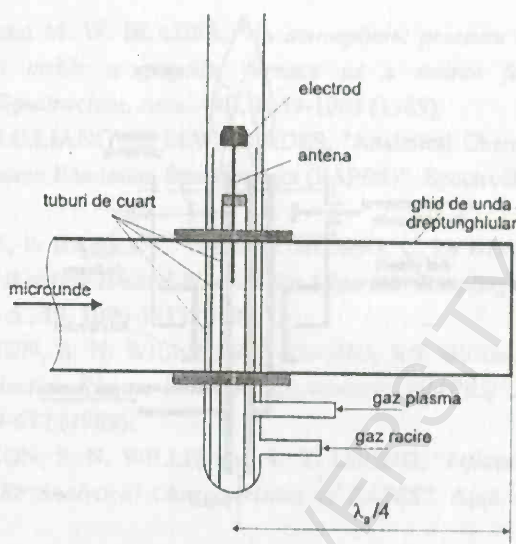


Fig.5.27 – Torţă pentru plasma capacitivă de microunde.

O plasmă de microunde care poate fi menţinută cu un debit foarte mic de argon (10 ml·min^{-1}) şi puteri cuprinse între 40 şi 500 W este generată cu torţa prezentată în Fig.5.28, cunoscută în literatura de specialitate sub denumirea MPT (Microwave Plasma Torch). Spre deosebire de plasma indusă în microunde şi de cea generată cu surfatronul, această plasmă poate suporta mult mai uşor introducerea probelor lichide. Torţa este similară cu cea standard folosită pentru plasma cuplată inductiv (ICP) dar tuburile concentrice sunt metalice. Prin tubul intermediar se introduce gazul plasmogen iar proba şi gazul de transport al ei sunt introduse prin tubul central al torţei. Plasma nu este în contact cu vârful electrodului şi nu va fi contaminată cu elemente constituente ale lui. Energia de microunde de la generator este cuplată la torţă prin intermediul unei antene cilindrice care înconjoară tubul intermediar şi este acordată prin modificarea distanţei ei până la vârful torţei şi prin modificarea poziţiei scurcircuitului.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

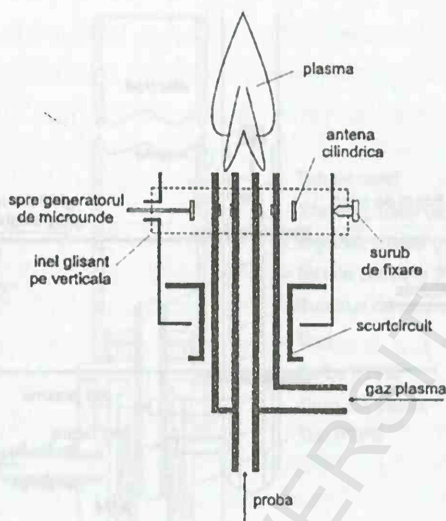


Fig.5.28 – Torța de plasmă pentru microunde (MPT).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. G. CRISTESCU and R. GRIGOROVICI, "*Study of high frequency torch. Measurements of voltage, current and power*". An. Acad. RPR, vol. 3, pp. 63-78 (1949).
2. P.W.J.M. BOUMANS, F.J. de BOER and J.W. de RUITER, "*A Stabilized R.F. Argon-plasma Torch for Emission Spectroscopy*". Philips Techn. Rev., 33, 50-59 (1973).
3. N.I. GONCHAR, A. V. ZVYAGINTSEV, R. V. MITIN, and K. K. PRYADKIN, "*Electrodeless plasma generator (plasmatron) with capacitive arc discharge*". Sov. Phys.-Tech. Phys., vol. 20, pp. 407-408 (1975).
4. P. YANG and R. BARNES, "*A Low-Power Oxygen Inductively Coupled Plasma for Spectrochemical Analysis-III. Excitation Mechanism*". Spectrochim. Acta., 45B, 157-165 (1990).
5. S.D. ANGHEL, A. POPESCU, A. SIMON and D. STĂNILĂ, "*Review on High and Ultrahigh Plasmas Used as Spectral Sources Operated at Atmospheric Pressure*". Studia Univ."Babes-Bolyai" Cluj, Physica, XLI, nr.1, 89-108 (1996).
6. D.C. LIANG and M.W. BLADES, "*Atmospheric Pressure Capacitively Coupled Plasma Spectral Lamp and Source for the Direct Analysis of Conducting Solid Samples*". Spectrochim. Acta. 44B, 1049-1057 (1989).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7. D. C. LIANG and M. W. BLADES, "*An atmospheric pressure capacitively coupled plasma formed inside a graphite furnace as a source for atomic emission spectrometry*". Spectrochim. Acta. 44B, 1059-1063 (1989).
8. D.L. SMITH, D.C.LIANG and M.W. BLADES, "Analztical Characteristics of Furnace Atomization Plasma Excitation Spectrometrz (FAPES)". Spectrochim. Acta. 45B, 493-498 (1990).
9. M.W. BLADES, P.BANKS, C. GILL, D. HUANG, C. Le BLANC and D. LIANG, "*Application of Weakely Ionized Plasmas for Materials Sampling and Analysis*". IEEE Trans. Plasma Sci., 19, 1090-1113 (1991)
10. R. E. STURGEON, S. N. WILLIE, V.T. LUONG, S.S. BERMAN and J.G.DUNN, "*Furnace Atomisation Plasma Emission Spectrometry (FAPES)*". Journ. Anal. Atom. Spectrom. 4,669-672 (1989).
11. R. E. STURGEON, S. N. WILLIE and V. T. LUONG, "*Influence of the Generator Frequency on the Analytical Characteristics of FAPES*". Appl. Spectrosc. 45, 1418 (1991).
12. R. E. STURGEON, V. T. LUONG, S. N. WILLIE and K.MARCUS, "*Impact of Bias Voltage on Furnace Atomization Plasma Emission Spectrometry Performance*". Spectrochim. Acta. 48B, 893-908 (1993).
13. R. E. STURGEON and S. N. WILLIE, "*Furnace Atomization Plasma Emission Spectrometry at Controlled Pressure*". Journ. Anal. Atom. Spectrom. 9,759-764 (1994).
14. R.K.MARKUS, "*Operation Principles and Design Consideration for Radiofrequency Powered Glow Discharge Devices*". J.Anal.At.Spectrom 8, 935-943, (1993).
15. R.K.MARKUS, T.R.HARVILLE, Y.MEI and C.R.SHICK, "*RF Powered Glow Discharge*". Anal. Chem. 66, 902A-911A, (1994).
16. E.A.CORDOS, S.D.ANGHEL, T.FRENTIU and A.POPESCU, "*Capacitively Coupled Plasma with Tip-ring Electrode Geometry for Atomic Emission Spectrometry. Analytical Performance and Matrix Effect of Sodium Chloride and Potassium Chloride*". J.Anal.At.Spectrom 9, 635-641 (1994).
17. S. MURAYAMA, "*Ultrahigh-Frequency Discharge in Atmospheric-Pressure Gas*". Journ. Appl. Phys., 39, 5478-5484 (1968).
18. A.T. ZANDER and G.M. HIEFTJE, "*Microwave-supported Discharge*". Appl. Spectrosc., 4, 357371 (1981).
19. S.K. CHAN, R.L. van HOVEN and A. MONTASER, "*Generation of a Helium Inductively Coupled Plasma in a Low-Gas-Flow Torch*". Anal. Chem., 58, 2342-2343 (1986).

20. B.M. PATEL, E. HEITHMAR and J.D. WINEFORDNER, *"Tubular Electrode Torch for Capacitively Couple Helium Microwave Plasma as a Spectrochemical Excitation Source"*. Anal. Chem., 59, 2374-2377 (1987).
21. J.D. HWANG, W. MASAMBA, B.W. SMITH and J.D. WINWFORDNER, *"Development of High Power, Capacitively Coupled Microwave Helium Plasma for Atomic Emission Spectrometry (CMP-MS)"*. Canad. Journ. Phys. 33, 156-160 (1988).
22. S.K. CHAN, H. TAN and A. MONTASER, *"Tandem Helium Plasma Spectrometry with a Capacitively Coupled Discharge Formed Above a Helium ICP"*. Appl. Spectrosc., 43, 92-95 (1989).
23. K.A. FORBES, E.E. RESZKE, P.C. UDEN and R.M. BARNES, *"Comparison of Microwave-induced Plasma Sources"*. Journ. Anal. Atom. Spectrom. 6, 57-71 (1991).
24. A.H. ALI, K.C. NG and J.D. WINEFORDNER, *"Direct Solid Sampling in Capacitively Coupled Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry"*. Journ. Anal. Atom. Spectrom. 6, 211-213 (1991).
25. M.D. ARGENTINE and R.M. BARNES, *"Camparison of Stripline Source and Enhanced Beenakker Microwave Cavity Designs for Atomic Emission Spectrometry"*. Journ. Anal. Atom. Spectrom. 7, 1013-1018 (1992).
26. A.E. CROSLYN, B.W. SMITH and J.D. WINEFORDNER, *"A Rewiev of Microwave Plasma Sources in Atomic Emission Spectrometry: Literature from 1985 to the Present"*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 27, 199-255 (1997).
27. T.B.REED, *"Induction Coupled Plasma Torch"*, Journ. Appl. Phys., 32, 821-824 (1961).
28. A. MONTASER and D.W.GOLIGHTLY, *"Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry"* (Cap.8). VCH Publishers, New Zork, Inc. 1987.
29. P.S.C. van der PLAS, *"Realization of Low Flow Torches for Inductively Coupled Plasma Spectrometry"*. *Teză de doctorat*, Delft University Press, 1987.
30. S.D.ANGHEL, *"Minitorch for Inductively Coupled Plasma Used in Atomic Emission Spectroscopy"*. Studia Univ."Babes-Bolyai" Cluj, Physica, XXXV, nr.2, 67-71 (1990).
31. H. MATUSIEVICZ, *"Design Considerations and Preliminary Characterization of a Microwave Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry System"*. Chem. Anal., 40, 667-673 (1995).
32. S.D.ANGHEL, T.FRENTIU, A.M.RUSU, L.BESE and E.A.CORDOS. *"The Analysis of Conductible Solid Samples by RF Capacitively Coupled Plasma at Atmospheric pressure"*. Fresenius Journ.Anal.Chem. 355:252-253 (1996).
33. S.D.ANGHEL and M.TODICA, *"Capacitively Coupled plasma as Spectral Source for Direct Analysis of Conductive Samples"*. Studia Univ."Babes-Bolyai" Cluj, Physica, XLI, nr.2, 67-76 (1996).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

34. E.A.CORDOS, T.FRENTIU, A.M.RUSU, S.D.ANGHEL, A.FODOR and M.PONTA, "*Analytical Characterization of CCP Torch with central Tube Electrode*". Talanta 48, 827-837 (1999).
35. T.FRENTIU, A.M.RUSU, S.D.ANGHEL, A.POPESCU, S.NEGOESCU, A.SIMON and E.A.CORDOS, "*Radiforequency CCP Torch with Central Tubular Electrode and Outer Ring Electrode*". Acta Chimica Hungarica - ACH Models in Chemistry 136,911 - 129 (1999).
36. S.D.ANGHEL, E.A.CORDOS, T.FRENTIU, A.POPESCU and A.SIMON, "*Atmospheric Pressure Capacitively Coupled Plasma Source for Direct Analysis of Non-Conductive Solid Samples*". J.Anal.At.Spectrom 14, 541-545, (1999).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VI

MODELAREA ÎN FIZICA PLASMEI

6.1 Conceptul de model

Domeniile de aplicație ale plasmei descărcării gazoase sunt într-o continuă dezvoltare, care atrage după sine în mod automat apariția unor noi probleme care necesită soluționări rapide. Dorința de a studia și de a înțelege fenomenele fizice care au loc în plasmă este astfel justificată. Rezultatele științifice obținute în acest sens sunt condiționate de eficiența metodelor de studiu teoretice și experimentale folosite. Dintre metodele "mai" teoretice le amintim pe cele de modelare și simulare (de care ne vom ocupa în acest capitol) iar dintre metodele de studiu experimentale trebuie amintite metodele de diagnosticare care vor fi subiectul unui alt capitol.

Gândirea științifică modernă operează din ce în ce mai puțin cu mărimi (entități) considerate simple și omogene unele față de altele și se impune din ce în ce mai mult folosirea noțiunii de ***sistem***, caracterizat prin tipuri specifice de structuri. Astfel, putem numi sistem un ansamblu de elemente în interdependență ce constituie un întreg organizat.

În același timp, evoluția științei și tehnicii în general și a fizicii în mod particular a impus o pătrundere din ce în ce mai adâncă în esența fenomenelor studiate. Aceste fenomene se prezintă sub forme extrem de variate și complexe, rezultând din interacțiunea unui număr foarte mare de factori. O parte din acești factori au un rol deosebit de important în fenomenele observate, pe când alții nu, fiind poate chiar lipsiți de importanță. Fenomenele auxiliare, mai puțin importante, pot umbri fenomenul studiat și de aceea, dacă ele nu pot fi eliminate definitiv vor trebui ca într-o primă aproximație să fie neglijate. Pentru eliminarea informațiilor secundare și punerea în valoare a elementelor principale, sunt necesare cunoștințe profunde, atât din punct de vedere teoretic cât și din punct de vedere experimental.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să considerăm două sisteme: unul corespunzător situaţiei reale, conţinând toţi factorii (fie principali, fie secundari) care caracterizează problema respectivă şi un al doilea sistem, special, care conţine numai factorii principali (cei secundari fiind eliminaţi complet).

Dacă acest al doilea sistem va permite mai bine studiul fenomenului vizat decât primul, atunci vom putea să ne facem o idee destul de reală despre proprietăţile sistemului real, observând modul de comportare al celui special. În acest caz sistemul special, ales pentru studiu poartă denimurea de ***model***.

Se spune despre un sistem că este model al unui sistem dat dacă se poate stabili o corespondenţă bine definită între cele două sisteme. Spre deosebire de sistemul original sistemul model este înzestrat numai cu proprietăţi şi caracteristici esenţiale şi de aceea este mai sărac decât originalul. Stabilirea proprietăţilor şi a legăturilor dintre sisteme se face cu ajutorul unor axiome, pe baza cărora se va dezvolta teoria modelului.

Definim modelul ca un sistem material sau abstract care, fiind pus în corespondenţă cu un alt sistem dat (anterior), va putea servi indirect studiului proprietăţilor acestui sistem mai complex (original) şi cu care modelul prezintă o anumită analogie.

În procesul modelării există un sistem ale cărui proprietăţi sau comportament urmează să fie modelat, pe care îl numim ***obiect modelat*** sau original şi un alt sistem care constituie un ***model al originalului***. Între original şi model sunt corespondenţe obiective care ne permit, în anumite situaţii date, înlocuirea originalului cu modelul şi stabilirea de reguli de trecere de la rezultatele obţinute pe model la informaţiile obţinute pe original.

În procesul de modelare apar, în general, trei faze distincte: (a) trecerea de la original la model; (b) studiul pe model şi (c) transferul pe original a rezultatelor obţinute pe model.

Faţă de studiul de pe original, studiul efectuat pe model prezintă avantajul că proprietăţile sistemului ce constituie modelul sunt mai bine cunoscute şi mai uşor de studiat.

În general, modelele folosite în fizică nu sunt izomorfe cu originalul. Trebuie să mai amintim şi faptul că din cauza neidentităţii, modelele au o sferă de valabilitate mai restrânsă iar originalul este mult mai complex decât modelul. Acest lucru se poate compensa prin perfecţionarea sau reactualizarea ulterioară a modelului dat.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În esență, limitarea posibilității modelării se datorează: (a) neglijării tuturor fenomenelor considerate într-o primă aproximare ca fiind secundare, dar care în urma trecerii la original sau în condiții experimentale modificate devin la fel de importante ca și fenomenul principal; (b) apariției unor fenomene noi care din punct de vedere al modelării prezintă un caracter parazit; (c) neglijării complete a structurii sau a naturii corpurilor care iau parte la fenomenul studiat (de exemplu la modelarea pe calculator).

Chiar și modelele foarte simplificate pot fi extrem de folositoare în înțelegerea proceselor fundamentale, presupunând că studiul lor se bazează pe înțelegerea temeinică a unui proces fizic important și poate fi reprezentat cu ajutorul unui formalism matematic corespunzător.

Practica arată că, de obicei, modelele se construiesc prin *similitudine*, prin *analogie* sau prin *idealizare*.

Modelarea prin similitudine constă în extinderea asemănării geometrice asupra unor mărimi fizice din domeniul mecanicii, al electromagnetismului etc. Modelul folosit este de obicei o machetă care reproduce originalul la dimensiuni reduse și ale cărei proprietăți se studiază în laborator cu scopul de a fi extinse apoi asupra originalului.

Modelul analogic este un sistem abstract sau concret care se deosebește ca formă geometrică de original, dar care are aceleași proprietăți și "comportament" cu ale lui.

Modelul ideal are un loc intermediar între teorie și experiment. Modelele de acest tip pot fi construite din diferite imagini grafice și/sau formule matematice care sugerează sau prezintă o anumită asemănare cu originalul. Evoluția lor poate fi descrisă matematic datorită idealizării.

Evident această clasificare nu este foarte riguroasă sau exclusivistă, de foarte multe ori un tip de model putând include elemente din celelate două.

6.2 Modelarea în fizica plasmei

Având în vedere cele prezentate mai sus precum și definiția stării de plasmă, putem spune că *plasma* descărcării gazoase este un *sistem cu proprietăți deosebite:*

1. există cel puțin o componentă mobilă (de exemplu electronii – datorită mobilității lor ridicate în raport cu celelalte componente ale plasmei).
2. este neutru din punct de vedere electric la scară macroscopică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. particulele interacţionează prin intermediul cuplajelor şi câmpurilor electromagnetice interne ale plasmei.

Pentru a studia procesele şi fenomenele care au loc în plasmă este necesar să se facă o separare cât mai completă a acestora. Vom putea să ne formăm o imagine cât mai completă despre plasmă dacă vom cunoaşte mărimile fizice caracteristice plasmei: pulsaţia, densitatea particulelor, conductivitatea sau rezistivitatea electrică, densitatea de putere disipată în plasmă, impedanţa complexă a plasmei, frecvenţa de ciocnire dintre particule, secţiunile eficace de ciocnire, permitivitatea, temperaturile ce descriu distribuţiile particulelor după energii pe diferitele nivele energetice (de excitare, de vibraţie, de rotaţie). Un rol foarte important este deţinut de forţele electromagnetice generate de câmpurile electrice şi magnetice ale plasmei sau de cele aplicate din exterior, forţe care complică foarte mult investigarea plasmelor. Nu în ultimul rând, complexitatea problemei este sporită şi de cuplajele care se stabilesc între particule.

Astfel, realizarea unor modele de plasmă este necesară pentru a reduce complexitatea tratării teoretice a fenomenelor şi proceselor din ea.

În această ordine de idei se definesc trei mari *submodele de plasmă* care sunt părţi componente ale unui model complet. Fiecare submodel poate fi considerat la rândul său un model şi este definit de un număr dat de parametri fizici şi va presupune un set de date obţinute fie pe cale experimentală, fie pe cale teoretică.

1. Un model care prezintă modul în care se desfăşoară procesele (reacţiile) care dau naştere la purtătorii de sarcină şi ce efecte ulterioare vor avea asupra descărcării. El descrie procesele şi interacţiunile chimice din plasmă şi de aceea este denumit foarte sugestiv ***model plasmo-chimic***. Aceste procese elementare au loc în volumul gazului şi, de regulă, reprezintă ciocniri între două particule componente (rareori trei): electroni, ioni, atomi, molecule, fotoni. Se aproximează că între două ciocniri consecutive particula studiată se va mişca numai sub influenţa câmpurilor externe (dacă ele există), fără să fie perturbată de microcâmpul creat de celelalte particule vecine.

Astfel, pentru ca elementul de bază al submodelului plasmo-chimic, *ciocnirea*, să aibă sens trebuie satisfăcute două criterii: (a) drumul liber mediu să fie mult mai mare decât raza medie de acţiune a particulelor şi (b) între două ciocniri particula să se mişcă liber, cu un impuls bine determinat (acest lucru se întâmplă dacă lungimea de undă de Broglie asociată particulei este mult mai mică

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

decât drumul liber). Nesatisfacerea acestor criterii face ca noţiunea de ciocnire să nu mai aibă sens, interacţiunea simultană a unui număr foarte mare de particule conducând la noţiunea de plasmă colectivă.

În urma analizei detaliate a ciocnirilor binare (elastice şi inelastice) care au loc în volumul gazului şi care au fost prezentate în Capitolul II, din acest submodel se pot trage următoarele concluzii foarte utile:

- particulele mai uşoare nu pot pierde foarte multă energie în favoarea particulelor mai grele, totuşi vor avea loc schimbări substanţiale în impuls (~ tenis)
- o particulă în mişcare care ciocneşte frontal o altă particulă identică, aflată în repaus, îşi poate transfera energia în totalitate celei de a doua particule (~ biliard)
- particulele uşoare îşi pot pierde întreaga energie la ciocnirea inelastică cu o particulă grea (~ glonţ/sac de nisip)
- particulele de mase egale nu pot pierde mai mult de jumătate din energia lor la o ciocnire inelastică (~ ionizare prin impact ionic)
- ciocnirile binare în care cel puţin o particulă este încărcată electric pot fi dominate de forţe coulombiene având rază mare de acţiune.

2. Plasmele de laborator sunt confinate şi au o întindere fizică bine definită. Procesele elementare de volum au loc în interiorul suprafeţei confinate, dar este inevitabilă interacţiunea particulelor din plasmă cu factorii fizici care confinează plasma (pereţii incintei, electrozii descărcării) sau cu suprafaţa unui material care vine în contact cu plasma. Astfel ia naştere încă un set de procese elementare, denumite de suprafaţă. Pentru a putea descrie în mod real procesele de la interfaţa plasmă – material (nucleaţie, expulzare de material, emisie secundară, sputtering, etching, etc.) s-a introdus un al doilea submodel numit ***model superficial***, care neglijează orice proces care are loc în altă parte decât în imediata vecinătate a suprafeţei de contact dintre plasmă şi materialul dat.

Principalele reacţii la suprafaţă şi efectul lor imediat sunt:

- $AB + C_{solid} \longrightarrow A + BC_{vapori}$ (~ "etching", material corodat)
- $AB \longrightarrow A + B_{solid}$ (~ depunere, film subţire)
- $e^- + A^+ \longrightarrow A$ (~ recombinare, pierderea particulelor libere)
- $A^* \longrightarrow A + h\nu$ (~ dezexcitare)
- $A^* \longrightarrow A + e^-_{din\ suprafa\c{t}\breve{a}}$ (~ emisie secundară, electroni Auger)
- $A^+_{rapid} \longrightarrow A + e^-_{din\ suprafa\c{t}\breve{a}}$ (~ emisie secundară, electroni Auger)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3. Al treilea submodel se numeşte ***model electric***. Purtătorii de sarcină sunt rezultatul unor procese la care sunt supuse moleculele sau atomii din plasmă (vezi cele două submodele de mai sus). Modelul nu este interesat de condiţiile sau modul în care decurg aceste procese (acum le vom considera ca având un rol secundar), ci doar de modul în care purtătorii se mişcă ordonat (sub formă de curent electric) în plasmă. Întreaga plasma, sau anumite zone ale sale, vor fi înlocuite cu elemente pasive de circuit (rezistenţe, bobine, condensatori), care vor fi alese în aşa fel încât comportamentul şi proprietăţile lor să-l descrie cât mai fidel pe cel al plasmei. Sistemul complex devine astfel un simplu consumator electric (impedanţa de sarcină).

Tot în cadrul acestui model, plasma poate fi modelată ca un spaţiu cu proprietăţi fizice (electrice sau magnetice) speciale şi particulare (izotropie, omogenitate, simetrii). Astfel se pot calcula mult mai uşor distribuţiile şi configuraţiile câmpurilor electrice şi magnetice ale plasmei sau potenţialul electric într-un punct oarecare din plasmă.

În concluzie, modelarea plasmei poate furniza relaţii teoretice care permit calculul unor parametrii ce nu au fost sau nu pot fi determinaţi experimental. Pe de altă parte, modelul de plasmă în general şi cel electric în particular poate avea contribuţii substanţiale la proiectarea şi exploatarea generatoarelor cu care se întreţin descărcările, făcând posibilă adaptarea optimă a impedanţei de ieşire a generatorului la impedanţa plasmei.

Există un număr foarte mare de modele matematice cu care se pot descrie plasmele şi fiecăruia în parte îi corespund o serie de scheme numerice capabile să le rezolve. Evident, nu s-au proiectat modele numerice care să ţină cont de toate procesele existente în plasmă. În schimb s-a pus accent pe realizarea unor modele simplificate care au menirea să uşureze desfăşurarea programelor experimentale şi prelucrarea, respectiv interpretarea datelor experimentale. Modelatorului îi revine sarcina să selecteze cea mai potrivită metodă cu care să descrie problemele fizice particulare ale sistemului pe care îl studiază. Dintre aceste metode amintim:

1. ***Metoda circuitului analogic***. Este o metodă care foloseşte o serie de ipoteze despre proprietăţile plasmei pentru a putea calcula valori empirice ale impedanţei de plasmă, care apoi pot fi incluse într-un model de circuit analogic, conţinând un circuit extern real. Această metodă poate furniza informaţii foarte importante despre densitatea medie a electronilor, impedanţa plasmei şi puterea transmisă în descărcare. Ea este folosită în exclusivitate de modelarea electrică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. *Metoda particulelor*. În principiu, cea mai exactă metodă de tratare a plasmelor este urmărirea particulei probă ce se mişcă în câmpul electromagnetic self-consistent al plasmei (metoda PIC, "particle in cell" - a particulei în celulă) şi aplicarea unor tehnici statistice pentru a descrie procesele de ciocnire între particulele date şi particulele ce alcătuiesc plasma (metoda MCC - a ciocnirilor Monte-Carlo). Această metodă este una teoretică şi, în principiu, este mai flexibilă decât celelalte metode deoarece include cu uşurinţă mişcarea tridimensională a particulelor şi împrăştierea lor unghiulară (rezultat al ciocnirilor elastice şi plastice), respectiv îşi poate stabili limita matematică prin fixarea numărului de particule ce trebuie urmărite.

3. *Metoda ecuaţiei Boltzmann*. O funcţie de distribuţie $f_j(x,v,t)$ poate fi definită pentru fiecare specie de descărcare astfel încât $N_j=f_j dx dv$ să reprezinte numărul de particule din seria *"f"* ce sunt conţinute în unitatea de volum, definită de intervalele: $(x-dx,\ x+dx)$, $(v-dv,\ v+dv)$ la momentul t, în spaţiul vitezelor. Ecuaţia fundamentală ce descrie comportarea fiecărei specii din plasmă este ecuaţia Boltzmann care descrie toate ciocnirile (elastice şi neelastice) suferite de particulele dintr-o serie dată, împreună cu procesele atomice şi moleculare care au loc la crearea unor noi purtători din această serie.

4. *Metodele de fluid*. O soluţie completă a ecuaţiei Boltzmann cere pentru plasmă o reprezentare în 7 dimensiuni (o dimensiune pentru timp şi câte 3 dimensiuni pentru spaţiu, respectiv viteză). Cele 7 dimensiuni pot fi reduse prin introducerea unor cantităţi "fluide" care sunt mediate în spaţiul vitezelor şi sunt denumite ca "momente" ale ecuaţiei Boltzmann.

Aceste trei metode, prin complexitatea lor, impun folosirea calculatoarelor pentru rezolvarea ecuaţiilor şi sistemelor de ecuaţii care le stau la bază. Astfel, modelatorul păşeşte în sfera modelării numerice şi matematice.

Modelarea numerică şi modelele matematice fac posibile "incursiuni" deosebit de interesante în luma proceselor fundamentale care se petrec în plasmă. Modelele matematice menite descrierii proprietăţilor şi comportamentului descărcărilor în arc sau la joasă presiune au fost concepute la începutul acestui secol. Mai târziu, în anii 40', elemente de modelare numerică au fost folosite pentru a asigura o mai bună înţelegere a descărcărilor. Evoluţia performanţei computerelor din ultimul deceniu a permis folosirea acestora în procesele de modelare. Mai mult, a devenit posibilă folosirea metodelor numerice mai avansate pentru explicarea discrepanţelor dintre modelele matematice timpurii şi rezultatele măsurătorilor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

experimentale, modelarea pe computer devenind astfel indispensabilă procesului de modelare a plasmei.

6.3 Modelarea electrică a plasmelor de radiofrecvență

6.3.1 Plasma cuplată capacitiv

Plasmele cuplate capacitiv utilizează energia de radiofrecvență (RF) furnizată de componenta electrică a câmpului electromagnetic creat de generatorul RF pentru străpungerea gazului și pentru menținerea descărcării. Ele sunt cunoscute și sub denumirea de *descărcări tip E* și folosesc de obicei un element capacitiv de circuit (condensator) pentru transferul puterii de la sursa RF către descărcare (plasmă). Astfel, puterea de va fi transferată descărcării prin intermediul componentei electrice a câmpului electromagnetic.

Datorită multiplelor aplicații în industria semiconductorilor, plasmele cuplate capacitiv întreținute în atmosfere gazoase la joasă presiune au fost investigate și studiate foarte amănunțit. În același timp, acest tip de descărcare a fost aproape complet ignorat de colectivele de cercetare din domeniul spectroscopiei analitice. O posibilă explicație pentru această atitudine sunt avantajele prezentate de plasmele generate la presiuni subatmosferice (sunt mai ușor de generat și întreținut și sunt lipsite de contaminarea cu materialul electrozilor de susținere). La sfârșitul anilor '50 și începutul anilor '60 s-au manifestat anumite tendințe de folosire a plasmelor cuplate capacitiv în spectroscopie care au fost aproape în totalitate umbrite de expansiunea plasmei cuplate inductiv la mijlocul deceniului șase.

În domeniul plasmelor cuplate capacitiv cu aplicații în spectroscopie, s-au evidențiat două direcții de cercetare: plasma cuplată capacitiv, cu electrozi plan-paraleli (*plate-parallel CCP torch*) și plasma cuplată capacitiv, cu vaporizare electrotermică în cuptor de grafit (*FAPES*). La acestea se adaugă continuarea ideilor lansate de Cristescu și Grigorovici la începutul anilor 40', idei care se referă la o *plasmă RF în contact cu un singur electrod* (de tip vârf sau tub), întreținută în aer sau atmosfere de gaze nobile, cu ajutorul unor contraelectrozi inelari (prezența acestora nefiind obligatorie).

În timpul unei perioade a câmpului RF cei doi electrozi se comportă succesiv ca anod și respectiv catod. Datorită mobilității mult mai mici a ionilor față de electroni, la cele două extremități ale descărcării se formează straturi de sarcină

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

spaţială preponderent pozitivă, cu potenţial înalt, având o evoluţie dependentă de timp. Aceste straturi au fost denumite *pături* şi ele contribuie la confinarea plasmei.

Ideea modelării electrice a plasmelor cuplate capacitiv a apărut în domeniul plasmelor subatmosferice folosite în tehnologia materialelor şi provine din dorinţa de a asigura o cât mai bună adaptare a impedanţei de ieşire a generatorului de RF la impedanţa sarcinii (plasmei), precum şi pentru explicarea şi controlul proceselor care au loc la suprafaţa de contact plasmă-solid în vederea aplicaţiilor tehnologice ale plasmei cuplate capacitiv. Ca orice model primar, pentru plasma cuplată capacitiv s-a ales unul simplificat, cu doi electrozi identici plan-paraleli. Plasma generată are trei zone distincte, bine definite: un *miez* fierbinte şi două *pături*, mai reci, în vecinătatea electrozilor (Fig.6.1).

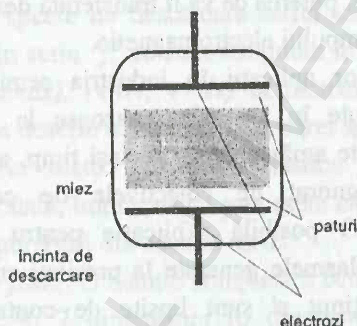


Fig.6.1 - CCP la presiune subatmosferică.

Literatura de specialitate prezintă câte un model electric distinct pentru fiecare din aceste zone.

(i) *Modelarea păturilor*. S-a dovedit că plasma cuplată capacitiv are un regim de funcţionare în care electronii urmează câmpul variabil, de potenţial înalt din pături. Această urmărire ne duce cu gândul la un fel de separare a sarcinilor, foarte asemănătoare cu încărcarea unui condensator. Notând cu n_j, q_j şi m_j concentraţia, sarcina şi respectiv masa particulelor încărcate din plasmă (dacă $j = e$ atunci este vorba de electroni şi dacă $j = i$ este vorba de ioni), frecvenţa (pulsaţia) de plasmă pentru orice componentă purtătoare de sarcină electrică în exces pote fi caculată din relaţia:

$$\omega_{pj} = \frac{n_j q_j^2}{m_j \varepsilon_0} \tag{6.1}$$

Comparând această frecvență cu cea a câmpului aplicat (ω) vom înțelege mai ușor fenomenele ce au loc în pături și le vom putea modela. (a) în cazul în care $\omega << \omega_{pi}, \omega_{pe}$ atât mișcarea electronilor cât și mișcarea ionilor va fi modulată de câmpul RF, adică atât ionii cât și electronii vor participa la conducție. Din punct de vedere electric pătura se va comporta ca o *rezistență*. (b) în cazul în care $\omega_{pi} << \omega << \omega_{pe}$, ionii nu vor mai putea urmări oscilațiile câmpului alternativ RF, distribuția lor spațială va rămâne constantă în timp (are loc o separare de sarcină), iar din punct de vedere electric pătura se comportă ca un *condensator*.

Unii autori consideră că păturile sunt capacități fără pierderi, iar grosimea lor va fi dată de relația: $d = 2\varepsilon_o \cdot A / C$, unde A este aria suprafeței electrodului și C reprezintă capacitatea păturii. Alții, pornind de la ipoteza că păturile au o mișcare neliniară (constatată de altfel cu ajutorul unor sonde cilindrice introduse în plasmă), propun ca pătura să fie înlocuită din punct de vedere electric cu un condensator care pe unitatea de arie va avea capacitatea:

$$C_{miez} = \varepsilon_o / d_{miez}$$

unde d_{miez} reprezintă grosimea păturii. Evident, capacitatea plasmei obținută în acest mod va depinde de aria suprafeței electrozilor cu care s-a generat descărcarea.

Toate aceste raționamente sunt valabile doar în cazul geometriilor de electrozi plani-paraleli simetrici (de formă și dimensiuni identice). O modelare mai aproape de realitate este aceea în care se ține cont de ambele ipoteze privind comportarea păturilor. În această ipoteză, modelul propus pentru o pătură este cel al unui circuit RC paralel, care modelează mai bine comportamentul fizic real al acestei zone a plasmei (Fig.6.2).

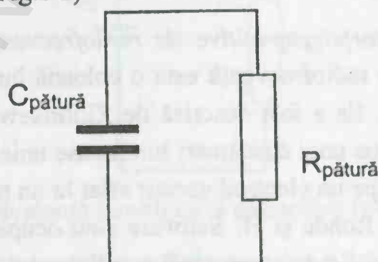


Fig.6.2 - Modelul electric al păturii.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(ii) *Modelarea miezului plasmei.* Pentru a modela miezul de plasmă se poate considera descărcarea ca fiind un singur condensator, cu capacitatea pe unitatea de arie:

$$C_{plasma} = \frac{\varepsilon_o}{d_{plasma}} \cdot \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) \tag{6.2}$$

unde: $d_{plasmă}$ este lungimea miezului (plasmei), iar ω_p reprezintă pulsația plasmei. În viziunea propunătorilor acestui model întreaga descărcare (păturile + miezul) poate fi privită ca un singur condensator, rezultat în urma conectării în serie a doi condensatori, unul reprezentând miezul iar celălalt pătura, cu capacitatea echivalentă:

$$C = \frac{C_{miez} C_{plasma}}{C_{miez} + C_{plasma}} = \frac{\varepsilon_o\left(\omega^2 - \omega_p^2\right)}{d_{miez}\left(\omega^2 - \omega_p^2\right) + d_{plasma}\,\omega^2} \tag{6.3}$$

Studiind comportamentul electric al miezului, el poate fi privit ca un circuit RL serie prezentat în Fig.6.3. În această schemă echivalentă L_p este inductanța plasmei iar R_p este rezistența sa. Pentru $\omega < \omega_p$ păturile vor avea un caracter *capacitiv* iar miezul va prezenta un caracter *inductiv*.

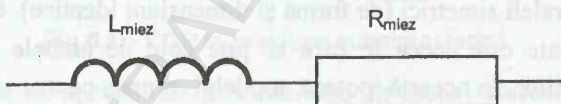


Fig.6.3 – Modelul electric al miezului.

(iii) *Modelarea torței capacitive de radiofrecvență.* După cum am mai arătat, torța capacitivă de radiofrecvență este o coloană luminoasă de gaz ionizat, având forma unei flăcări. Ea a fost descrisă de Zilitinkewich, Baxter și Heinrich care au obținut-o sub forma unei descărcări luminoase unielectrod generată într-un circuit de radiofrecvență, pe un electrod ascuțit aflat la un potențial electric ridicat. M. Neiman, respectiv L. Rohde și H. Schwarz s-au ocupat de stabilirea schemei echivalente a descărcării obținute pe un vârf metalic ascuțit al unui circuit oscilant RF, vârf în vecinătatea căruia câmpul electric avea o intensitate foarte mare. După părerea lui Neiman, între Pământ și torță se formează un cuplaj capacitiv (cea ce este foarte adevărat, deoarece transferul de putere se face prin intermediul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

câmpului electric). El propune ca schemă echivalentă un circuit RC serie în care *R* este rezistenţa ohmică a coloanei de gaz ionizat, iar *C* este capacitatea condensatorului format între torţă şi Pământ. (Fig.6.4).

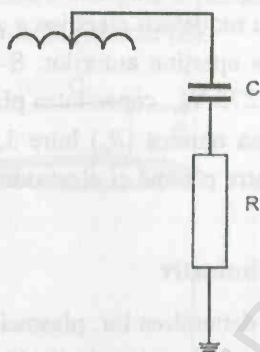


Fig.6.4 - Schema electrică echivalentă pentru torţa capacitivă RF cu un singur electrod.

Pe baza acestor considerente, în articolul lor intitulat "*Cercetări privind descărcarea luminoasă (în plasmă) de frecvenţă înaltă*", G. D. Cristescu şi R. Grigorovici prezintă o schemă echivalentă pentru plasma de radiofrecvenţă obţinută de ei (Fig.6.5). În această schemă echivalentă *R* reprezintă rezistenţa ohmică a plasmei, C_2 este capacitatea condensatorului plan între armăturile căruia s-a obţinut descărcarea, iar C_1 este capacitatea dintre plasmă şi electrodul superior.

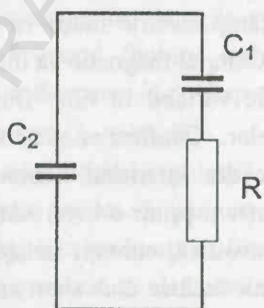


Fig.6.5 - Schema echivalentă pentru torţa capacitivă RF cu contraelectrod plan.

După publicarea acestor rezultate a urmat o lungă pauză cauzată atât de apariţia plasmei cuplate inductiv, cât şi de folosirea plasmei cuplate capacitiv strict în industria şi tehnologia materialelor.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ideea folosirii torţei de plasmă de radiofrecvenţă cuplată capacitiv ca sursă spectrală în spectroscopia atomică de emisie a fost reluată la sfârşitul anilor '80, sub aspectul plasmelor cuplate capacitiv în RF cu geometria electrozilor vârf-inel. Astfel a reapărut şi necesitatea modelării electrice a acestor plasme. Primul articol scris şi publicat în acest sens aparţine autorilor. S-a constat că în domeniul de puteri disipate în plasmă 85 - 275 W, capacitatea plasmei (C_p) este cuprinsă între 0,55 - 1,14 pF iar rezistenţa sa ohmică (R_p) între 3,62 - 6,25 kΩ. S-a estimat şi valoarea capacităţii formate între plasmă şi electrodul inelar superior (C) la valori de ordinul 1,35 - 1,97 pF.

6.3.2 Plasma cuplată inductiv

Aşa cum reiese şi din denumirea lor, plasmele cuplate inductiv (cunoscute şi sub denumirea de *descărcări inelare* sau de *tip H*) folosesc un element inductiv de circuit (bobină) pentru transferul puterii de la sursa RF către descărcare (plasmă). Bobina este elicoidală (solenoidală) sau plană şi poate înconjura descărcarea sau poate fi cufundată în ea. Pentru obţinerea rezonanţei la ă frecvenţă dată se foloseşte o reactanţă adiţională, de regulă capacitivă. Acordat în mod corespunzător, circuitul rezonant dă naştere unor curenţi mari de radiofrecvenţă care se vor scurge prin bobină. Curenţii, la rândul lor vor genera un flux magnetic orientat axial, care va penetra regiunea de descărcare imediat adiacentă. Conform legii lui Faraday variaţia în timp a inducţiei câmpului electromagnetic va induce un câmp electric de RF. Acest câmp electric indus va accelera electronii liberi din descărcare, susţinând plasma. Câmpul magnetic va interacţiona cu plasma, cuplajul inductiv al câmpului magnetic variabil în timp fiind similar cu cel realizat la încălzirea inductivă a metalelor. Confinarea plasmei se realizează prin însăşi distribuţia câmpului magnetic din interiorul bobinei, prin alegerea potrivită a fluxului de gaz suport al plasmei şi printr-o bună adaptare la sarcină. Atunci când descărcarea este pe deplin dezvoltată, curenţii induşi de câmpul electric variabil creat de solenoid vor forma inele închise. Sub acest aspect *plasma cuplată inductiv poate fi privită ca circuitul secundar unispiră al unui transformator de înaltă frecvenţă* şi reprezintă punctul de pornire în modelarea electrică a acestui tip de plasmă (Fig.6.6).

Cuplajul inductiv este folosit atât la producerea şi întreţinerea plasmelor de interes termonuclear cât şi în industria şi tehnologia materialelor. În mod firesc s-a pus un mare accent pe modelarea acestor plasme. Modelele elaborate în acest sens

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vizează în primul rând componentele câmpului electromagnetic (H_z, E_z, E_θ), densitatea de curent (J_θ), densitatea de putere disipată în descărcare (W), adâncimea de pătrundere (δ), conductivitatea electrică a plasmei (σ), densitatea de electroni (n_e) şi nu în ultimul rând impedanța plasmei (Z).

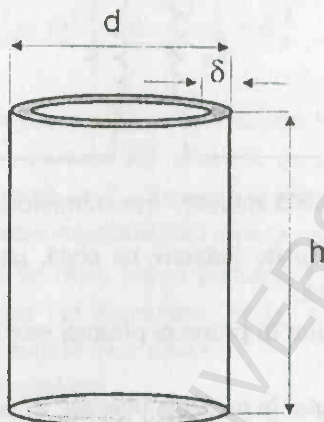


Fig.6.6 - Plasma cuplată inductiv privită ca o spiră scurtcircuitată.

Cel mai simplu model electric pentru o plasmă cuplată inductiv este *modelul transformatorului*. În acest model bobina de lucru, parcursă de curentul de radiofrecvență cu intensitate mare, este considerată drept primarul unui transformator fără miez feromagnetic, iar plasma este considerată ca fiind secundarul unispiră al lui. Primarul (bobina inductoare) este un solenoid de lungime l, având N spire şi inductanța (L_o), respectiv rezistența (R_o) cunoscute. Factorul de calitate al bobinei este $Q_o = \omega L_o/R_o$.

Aplicând o tensiune sinusoidală cu pulsația ω (obținută de la un generator RF) la capetele acestei bobine ea va fi parcusă un curent cu intensitatea I_1. Descărcarea (secundarul) poate fi considerată ca fiind alcătuită de o multitudine de descărcări filiforme circulare, paralele ce alcătuiesc o singură spiră scurtcircuitată, cu inductanța L_p şi rezistența R_p.

Inductanța L_p a descărcării are două componente: o inductanță inerțială a electronilor $L_e = R_p/\nu$, care provine din formula conductivității plasmei şi o inductanța geometrică (magnetică) L, datorată curentului prin plasmă. Inductanța L este cuplată inductiv cu primarul prin intermediul inductanței mutuale M. Inductanța L_e va fi privită ca partea imaginară a impedanței sarcinii (partea reală

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fiind R_p). Ţinând cont de aceste amănunte, cele două circuite *RL* serie cuplate inductiv (transformatorul fără miez) sunt prezentate în Fig.6.7.

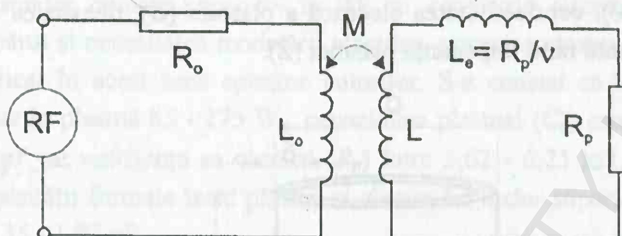


Fig.6.7 - Plasma cuplată inductiv - transformatorul fără miez de fier.

Teoria circuitelor cuplate inductiv ne arată, iar rezultatele măsurătorilor experimentale ne confirmă, că:

a) frecvenţa oscilaţiilor în prezenţa plasmei este mai mare decât în absenţa ei

b) rezistenţa primarului în prezenţa plasmei, R_I este mai mare decât R_o

c) inductanţa primarului în prezenţa plasmei, L_I este mai mică decât L_o

Astfel, presupunând descărcarea ca fiind pur inductivă şi că plasma şi solenoidul au lungimi egale (plasma umplând interiorul solenoidului) se pot stabili următoarele relaţii:

$$L = L_o k / N^2 \tag{6.4}$$

$$k^2 = \frac{\omega^2 (L_o - L_1)^2 + (R_1 - R_o)^2}{\omega L_o \left[\omega (L_o - L_1) - \frac{\omega}{\nu}(R_1 - R_o) \right]} \tag{6.5}$$

$$R_p = \frac{\omega L (R_1 - R_o)}{\omega (L_o - L_1) - \frac{\omega}{\nu}(R_1 - R_o)} \tag{6.6}$$

$$I_p = I_1 \frac{\omega L_o \sqrt{k^3}}{N Z_p} \tag{6.7}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$V_p = I_p R_p \qquad (6.8)$$

$$P_d = V_p I_p \qquad (6.9)$$

$$Z_p^2 = \omega^2 L_p^2 + R_p^2 = \omega^2 \left(L + \frac{R_p}{V} \right)^2 + R_p^2 \qquad (6.10)$$

unde: I_p este curentul prin plasmă, I_l - curentul prin bobină, V_p - partea ohmică a tensiunii în plasmă, P_d - puterea RF disipată în plasmă, k - coeficientul de cuplajdintre solenoid şi plasmă iar Z_p - impedanţa plasmei.

Cunoscând parametrii experimentali care rezultă din construcţia bobinei de lucru (L_o şi R_o), frecvenţa de lucru (ω) şi parametrii măsurabili (L_l, R_l, V_l, I_l) şi folosind setul de relaţii mai sus prezentate, se pot evalua parametrii electrici ai plasmei care nu pot fi măsuraţi în mod direct:

- adâncimea de pătrundere:

$$\delta = \frac{2}{\mu\omega \operatorname{Re}(\sigma_p)} \qquad (6.11)$$

- conductivitatea electrică:

$$\sigma_p = \frac{n_e e^2}{m(\nu^2 + \omega^2)} (\nu - j\omega) \qquad (6.12)$$

- permitivitatea plasmei:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_p}{j\omega\varepsilon_o} \qquad (6.13)$$

Concluzia studiilor de specialitate a fost că relaţiile obţinute mai sus pentru parametrii plasmei pot fi folosite şi în "sens invers": presupunându-le cunoscute şi combinându-le cu ecuaţiile de bilanţ energetic, respectiv de ionizare şi cu cunoaşterea prealabilă a factorului de cuplaj k, aceste date pot constitui baza unei teorii consistente pentru plasmele cuplate inductiv.

În continuare vom prezenta o metodă de calcul al unor parametrii (electrici şi ne-electrici) pentru o plasmă cuplată inductiv generată folosind oscilatorul RF a cărui schemă este prezentată în Fig.4.7. Măsurând frecvenţa oscilaţiilor generate,

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tensiunea continuă a sursei de alimentare a oscilatorului, respectiv intensitatea curentului continuu absorbit de la aceasta şi construind un model electric pentru plasma cuplată inductiv, se pot determina: rezistenţa, inductanţa şi impedanţa plasmei, factorul de calitate al plasmei privită ca o singură spiră şi coeficientul de cuplaj dintre bobina de inducţie şi plasmă. De asemenea, metoda prezentată permite evaluarea unor mărimi fizice importante din punct de vedere al aplicaţiilor practice ale plamei cuplate inductiv, mărimi inaccesibile aparatelor de măsură: densitatea de electroni, adâncimea de pătrundere, conductivitatea electrică, frecvenţa de ciocnire electron-atom în plasmă, pulsaţia plasmei, densitatea de putere disipată în plasmă.

Dacă se notează cu I_1 intensitatea curentului prin primar (bobină) în prezenţa plasmei, puterea transferată secundarului poate fi exprimată ca fiind diferenţa dintre puterea activă totală, primită de bobina de inducţie (primarul), $I_1^2R_1$ şi puterea disipată prin efect Joule, $I_1^2R_o$. Astfel, randamentul de transfer se poate scrie:

$$\eta = P_{secundar} / P_{primar} = (R_1 - R_o) / R_1 = (1+\varepsilon)^{-1} \tag{6.14}$$

unde:

$$\varepsilon = R_O / (R_1 - R_O) \tag{6.15}$$

Puterea RF transferată de la generator spre plasmă, se mai poate scrie:

$$P_{generator} = P_d + P_{pierdut} \tag{6.16}$$

în care:

$P_{generator}$ - puterea de RF transferată de la generator spre plasmă;

$P_{pierdut}$ - puterea pierdută;

$P_d = P_{plasmă}$ - puterea disipată în plasmă

Randamentul procesului de transfer al puterii către plasmă este:

$$\eta = P_d / P_{generator} \tag{6.17}$$

În acest moment intervin considerentele privind bilanţul energetic al procesului de transfer al puterii de la generator către plasmă şi precizia cu care se evaluează puterea disipată în plasmă din diferenţa dintre puterile absorbite de generator de la sursa de alimenatare de curent continuu în prezenţa şi respectiv absenţa plasmei.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Astfel:

$$P_{generator} = (E_{ap}I_{ap} - E_{ao}I_{ao})\, \eta_{cc\to ca} \qquad (6.18)$$

unde:

$E_{ap}I_{ap}$ - puterea de alimentare în prezența plasmei

$E_{ao}I_{ao}$ - puterea de alimentare în absența plasmei

$\eta_{cc\to ca}$ - randamentul de transformare al energiei de curent continuu în energie de curent alternativ (oscilații RF)

Deci:

$$P_d = \eta\, (E_{ap}I_{ap} - E_{ao}I_{ao})\, \eta_{cc\to ca} \qquad (6.19)$$

Având în vedere teoria circuitelor cuplate inductiv și considerând plasma ca fiind secundarul unispiră al unui transformator cu aer, după amorsarea plasmei rezistența și inductanța primarului se exprimă cu formulele:

$$R_1 = R_o + \omega^2 M^2 R_p/Z_p^2 \qquad (6.20)$$

$$L_1 = L_o - \omega^2 M^2\, (L + R_p / \nu) / Z_p^2 \qquad (6.21)$$

unde:

$$M = k\sqrt{L\, L_o} \qquad (6.22)$$

este inductanța mutuală (k = coeficientul de cuplaj între primar și secundar), iar

$$Z_p^2 = \omega^2 L_p^2 + R_p^2 = \omega^2 (L + R_p / \nu)^2 + R_p^2 \qquad (6.22)$$

reprezintă impedanța plasmei.

Inductanța geometrică a plasmei L, poate fi exprimată în funcție de numărul de spire ale bobinei primare și de inductanța ei L_o care este o mărime măsurabilă. Presupunând descărcarea ca fiind pur inductivă și că plasma și bobina inductoare au lungimi egale, legătura dintre inductanța geometrică a plasmei și inductanța bobinei este dată de relația: $L = L_o k / N^2$.

Plasma, fiind de natură pur inductivă, poate fi considerată un circuit RL serie căruia i se poate atribui un factor de calitate, Q_p:

$$Q_p = \omega L_p / R_p \qquad (6.23)$$

Folosind relațiile (6.14) – (6.19) se obține următoarea expresie pentru ε:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\varepsilon = \frac{R_o R_p (1+Q_p^2)}{k^2 \omega^2 L L_o} \tag{6.24}$$

sau, în funcţie de Q_p:

$$\varepsilon(Q_p) = \left(\frac{Q_p^2 + 1}{Q_p - \frac{\omega}{\nu}} \right) \frac{R_o}{\omega k^2 L_o} \tag{6.25}$$

Din punctul de vedere al amorsării şi susţinerii plasmei, sunt de interes condiţiile în care randamentul de transfer al puterii dinspre generatorul RF (bobina de lucru) spre plasmă este maxim. Acesta se va realiza când ε este minim.

Valoarea lui Q_p corespunzătoare minimului funcţiei $\varepsilon(Q_p)$ este dată de relaţia:

$$Q_p = \frac{\omega}{\nu} + \sqrt{\left(\frac{\omega}{\nu}\right)^2 + 1} \tag{6.26}$$

pentru care valoarea minimă a lui $\varepsilon(Q_p)$ este:

$$\varepsilon(Q_p)_{\min} = \frac{2R_o}{\omega k^2 L_o} Q_p \tag{6.27}$$

Exprimând raportul $(R_l - R_0)/(L_0 - L_l) = \Delta R/\Delta L = R_p/L_p$ din (6.20), ştiind că $L_p = L + R_p/\nu$ şi înlocuindu-l în relaţia pentru R_p (6.23) vom obţine :

$$Q_p = \omega \Delta L \varepsilon(Q_p)/(R_l - R_0) \tag{6.28}$$

Dacă se cunoaşte Q_p, atunci folosind relaţia (6.26), se poate exprima frecvenţa ciocnirilor dintre electroni şi neutri:

$$\nu = \frac{2Q_p}{Q_p^2 - 1}\omega \tag{6.29}$$

În unele cazuri este mai util şi mai sugestiv să folosim raportul ω/ν:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{\omega}{\nu} = \frac{Q_p^2 - 1}{2Q_p} \quad (6.30)$$

Folosind expresiile deduse pentru Q_p (6.26 şi 6.23) se deduce rezintenţa plasmei:

$$R_p = \frac{2\omega L Q_p}{Q_p^2 + 1} \quad (6.31)$$

Pentru exprimarea coeficientului de cuplaj dintre bobină şi plasmă, se înlocuieşte relaţia (6.27) în relaţia (6.28) şi se obţine:

$$k = \sqrt{2\frac{\Delta L}{L_o}} \quad (6.32)$$

Variaţia inductanţei primarului, ΔL se exprimă din condiţia de rezonanţă în circuitul oscilant al generatorului. Astfel:

$$\Delta L = L_o\left[1 - \left(\frac{f_o}{f_p}\right)^2\right] \quad (6.33)$$

unde f_o şi f_p sunt frecvenţele oscilaţiilor generate în absenţa, respectiv în prezenţa plasmei.

Cunoscând relaţia dintre adâncimea de pătrundere, frecvenţă şi conductivitatea electrică:

$$\delta^2 = \frac{2}{\mu_o \omega \sigma_{pr}} = \frac{2\rho_p}{\mu_o \omega} \quad (6.34)$$

şi folosind relaţiile deduse până în prezent, ea poate fi adusă sub forma:

$$\delta = \frac{2R_p h}{\mu_o \omega \pi d} \quad (6.35)$$

Astfel, rezistivitatea electrică a plasmei se scie:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\rho_p = \frac{1}{\sigma_{pr}} = \frac{\mu_0 \omega \delta^2}{2} \tag{6.36}$$

Partea sa reală a conductivităţii electrice presupusă uniformă este:

$$\sigma_{pr} = \frac{n_e e^2}{m_e(\nu^2 + \omega^2)} = \frac{n_e e^2}{m_e \nu \left(1 + \frac{\omega^2}{\nu^2}\right)} \tag{6.37}$$

Din această relaţie se exprimă densitatea de electroni din plasmă:

$$n_e = \frac{m_e}{e^2} \sigma_{pr} \nu \left(1 + \frac{\omega^2}{\nu^2}\right) \tag{6.38}$$

Modelul prezentat anterior a fost aplicat pentru studierea plasmei cuplate inductiv generate cu ajutorul oscilatorului prezentat în Capitolul IV (Fig.4.7). Drept torţe au fos folosite torţa convenţională, prezentată în Fig.5.4 şi torţa cu consum redus de argon prezentată în Fig.5.23. Bobinele de lucru, prin intermediul cărora se transmite energie plasmei au fost confecţionate din ţeavă de cupru, având parametrii electrici şi geometrici prezentaţi în Tabelul 6.1. Inductanţele şi rezistenţele de pierderi ale lor au fost măsurate printr-o metodă Q-metrică la frecvenţa de 27,12 MHz.

Mărimile măsurabile (Tabelul 6.2) sunt pur electrice: tensiunea continuă de alimentare a oscilatorului RF, intensitatea curentului continuu consumat de la sursa de alimentare şi frecvenţa oscilaţiilor generate. Ele au fost măsurate odată în absenţa plasmei şi odată în prezenţa ei.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 6.1 - Parametrii electrici şi geometrici ai bobinelor de lucru.

Parametru	Torţa convenţională (Ar 20 l / min)	Torţa cu consum redus de argon (Ar 13.2 l / min)
Diametrul ţevii de Cu	5 mm	3 mm
Diametrul exterior al bobinei de lucru	34 mm	27 mm
Distanţa dintre spire	5 mm	3 mm
Numărul de spire	2	3
Rezistenţa bobinei de lucru (R_O)	0.12 Ω	0.24 Ω
Inductanţa bobinei de lucru (L_O)	0.18 μH	0.24 μH

Tabelul 6.2 - Condiţiile de lucru pentru modelarea ICP.

Parametru	Torţa convenţională	Torţa cu consum redus
E_{ao}	3200 V	3300 V
I_{ao}	130 mA	80 mA
f_{ao}	26.64 MHz	26.77 MHz
E_{ap}	2800 V	3000 V
I_{ap}	830 mA	420 mA
f_{ap}	27.24 MHz	27.13 MHz

Frecvenţele de oscilaţie în prezenţa şi absenţa plasmei au fost măsurate cu un frecvenţmetru prin intermediul unei bobine cuplate inductiv cu bobina de lucru iar tensiunea şi intensitatea curentului continuu de alimentare a oscilatorului au fost măsurate cu multimetre electronice.

Plasma cuplată inductiv a fost aproximată cu un cilindru (Fig.6.6) cu următoarele dimensiuni: h = 24 mm şi d = 20 mm pentru torţa convenţională, respectiv h = 18 mm şi d = 15 mm pentru torţa cu consum redus de argon.

Rezultatele obţinute pe baza modelului electric considerat sunt sintetizate în Tabelul 6.3.

Pe baza informaţiilor din literatura de specialitate se poate aprecia că aceste rezultate sunt în concordanţă cu cele obţinute prin alte metode de măsurare, ceea ce ne face să credem că metoda aplicată este bună.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 6.3 - Parametrii calculați ai plasmei.

Parametru	Torța convențională	Torța cu consum redus de argon
P_d	716 W	374 W
R_p	1,13 Ω	2,14 Ω
L_p	0,024 μH	0,02 μH
k	0,3	0,23
Z_p	4,33 Ω	3,94 Ω
p_p	118 W/cm^3	121 W/cm^3
ν	100 MHz	379 MHz
ω/ν	1,71	0,45
δ	4,03 mm	3,64 mm
ρ_p	1,74 Ω·mm	1,42 Ω·mm
n_e	8,02 x10^{12} cm^{-3}	3,35 x10^{12} cm^{-3}

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. C.RUSESCU și C.TUDOSE, "Modele și modelare în fizică". Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1987
2. G. CRISTESCU and R. GRIGOROVICI, "*Study of high frequency torch. Measurements of voltage, current and power*". An. Acad. RPR, vol. 3, pp. 63-78 (1949).
3. S.D. ANGHEL, "Obținerea plasmelor de RF la presiune atmosferică și utilizarea lor în spectroscopia atomică". Teză de doctorat, Universitatea Babeș-Bolyai Cluj, Facultatea de Fizică, 1990
4. S.D. ANGHEL and A.SIMON, "Evaluating ICP Parameters by Electrical Modelling". BPL, 5, 118-128, 1997.
5. C.G.LISTER, "Plasma Modelling for surface processing". Vacuum, 45, 525-534, 1994.
6. R.B.PIEJAK, V.A.Godyak and B.M.ALEXANDROVICH, "A simple analysis of an inductive RF discharge". Plasma Sources Sc. Technol, 1, 179-186, 1992.
7. P.W.J.M. BOUMANS, F.J. de BOER and J.W. de RUITER, "*A Stabilized R.F. Argon-plasma Torch for Emission Spectroscopy*". Philips Techn. Rev., 33, 50-59 (1973).
8. N.I. GONCHAR, A. V. ZVYAGINTSEV, R. V. MITIN, and K. K. PRYADKIN, "*Electrodeless plasma generator (plasmatron) with capacitive arc discharge*". Sov. Phys.-Tech. Phys., vol. 20, pp. 407-408 (1975).
9. R.K.MARKUS, "*Operation Principles and Design Consideration for Radiofrequency*

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Powered Glow Discharge Devices". J.Anal.At.Spectrom 8, 935-943, (1993).

10. S. MURAYAMA, "*Ultrahigh-Frequency Discharge in Atmospheric-Pressure Gas*". Journ. Appl. Phys., 39, 5478-5484 (1968).
11. A.T. ZANDER and G.M. HIEFTJE, "*Microwave-supported Discharge*". Appl. Spectrosc., 4, 357371 (1981).
12. T.B.REED, "*Induction Coupled Plasma Torch*", Journ. Appl. Phys., 32, 821-824 (1961).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Capitolul VII

TEMPERATURI ŞI DENSITĂŢI DE ELECTRONI

7.1 Introducere

Măsurarea sau determinarea unor parametri interni care caracterizează starea fizică a plasmei (concentraţia particulelor, gradul de ionizare, temperatura particulelor, etc.) poartă denumirea de *diagnosticare*.

Varietatea mare sub care se prezintă plasmele a necesitat apariţia şi dezvoltarea unor metode de măsură şi investigare foarte diferite. Determinările experimentale sau teoretice se referă în special la densitatea şi temperatura purtătorilor de sarcină din plasmă (n_e, T_e, n_i, T_i), intensitatea câmpului electric şi/sau a câmpului magnetic din plasmă (E şi/sau B), potenţialul plasmei (V_p), intensitatea curentului prin plasmă (I_p), frecvenţa de ciocnire (ν_C), coeficientul de difuzie (D).

În general, metodele experimentale de diagnosticare sunt clasificate în patru mari categorii:

(a) *Metodele optico-spectrale* au la bază fenomene şi efecte fundamentale din spectroscopie sau optică, cum ar fi: emisia spontană a luminii, împrăştierea Thomson-Rayleigh, efectul Doppler-Fizeau, efectul Stark, absorbţia luminii, radiaţia Bremsstrahlung etc. Ele se folosesc în mod curent pentru determinarea concentraţiei şi temperaturii purtătorilor de sarcină.

(b) *Metodele electrice* se bazează pe răspunsul plasmei la semnalele de joasă frecvenţă sau de curent continuu aplicate din exterior. Dintre tehnicile de investigare ce aparţin acestui grup de metode amintim traductoarele, spectrometria de masă, sondele magnetice, sondele electrice (Langmuir) sau sondarea cu fascicule de electroni. Mărimile fizice care pot fi determinate astfel sunt: concentraţia, temperatura şi distribuţia energetică a purtătorilor de sarcină;

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

intensitatea câmpului electric; intensitatea câmpului magnetic; intensitatea curentului prin plasmă; potenţialul plasmei.

(c) *Metodele de înaltă frecvenţă* sunt metode de diagnosticare care implică în general, folosirea semnalelor electromagnetice din banda de microunde şi studierea răspunsului plasmei la aceste semnale. Principalele tehnici din această categorie sunt: interferometria de microunde, rotaţia Faraday, metoda perturbării cavităţii şi metoda sondei rezonante. Aplicarea acestor metode permite determinarea experimentală, pe lângă mărimile deja consacrate, a unor mărimi fizice mai greu accesibile celorlalte metode: coeficientul de difuzie, coeficientul de recombinare şi coeficientul de ataşare.

(d) *Metoda semnalelor netermice* este metoda prin care se analizează semnalele electromagnetice emise de plasmă.

Metodele teoretice de investigare se pot clasifică în două mari categorii: microscopice şi macroscopice. *Metode microscopice* sunt cele statistice sau cinetice. Ecuaţile care stau la baza lor sunt ecuaţia Liouville, setul de ecuaţii BBGKY, ecuaţia Boltzmann (Vlasov) şi ecuaţia Fokker-Planck. Pentru *analiză macroscopică* a plasmelor există două posibilităţi. Prima aparţine aşa numitei teorii a continuumului şi a fost adoptată din hidrodinamica gazelor şi fluidelor. Teoria este mai mult fenomenologică şi nu prezintă o imagine de ansamblu a plasmei. A doua posibilitate, mai riguroasă, se bazează pe folosirea ecuaţiei Boltzmann pentru obţinerea ecuaţiilor hidrodinamice ale plasmei şi ne dă posibilitatea obţinerii expresiilor coeficienţilor de transport care apar în aceste ecuaţii.

Din punct de vedere istoric, cea mai veche metodă de diagnosticare este cea a sondelor, care face parte din categoria metodelor electrice (Langmuir, 1924). Ea a fost folosită pentru determinarea temperaturilor şi densităţilor de particule, chiar în primele lucrări publicate pe această tematică de Langmuir şi Tonks. Metoda sondelor este o metodă de contact. Deşi una din condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească o sondă este aceea ca ea să nu perturbe plasma, uneori acest deziderat nu poate fi realizat şi exactitatea informaţiilor locale obţinute va avea un anumit grad de eroare. Din aceste motive metoda sondelor poate fi considerată utilă doar în cazul în care plasma este rece, concentraţia electronilor şi temperatura nu sunt foarte mari, iar câmpurile magnetice sunt slabe. În cazul plasmelor

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fierbinţi, nu pot fi folosite decât metode fără contact (radiospectroscopie, metode optico-spectrale).

În continuare ne vom concentra asupra metodele de diagnosticare optico-spectrale şi a rezulatelor obţinute de autori în urma aplicării lor la studiul plasmei cuplate capacitiv la presiune atmosferică.

7.2 Temperaturi şi densităţii de particule într-o sursă spectrală

Metodele de analiză (calitativă sau cantitativă) din domeniul spectroscopiei atomice îşi propun ca prim scop determinarea elementelor dintr-o probă dată, prin convertirea lor în formă atomică şi satisfacerea condiţiilor impuse de procesele de excitare-dezexcitare. Dispozitivul care realizează şi asigură în mod uzual aceste condiţii se numeşte *sursă spectrală* care, în particular, poate fi *plasma descărcării gazoase*.

Aşa cum s-a arătat în capitolele precedente, din punct de vedere electric plasma descărcării gazoase este neutră la scară macroscopică şi conţine electroni, ioni (în stare fundamentală şi/sau excitată), atomi (în stare fundamentală şi/sau excitată) şi fotoni (rezultaţi în urma proceselor de dezexcitare). Distribuţia după energii a acestor particule este determinată de un parametru numit *temperatură absolută*. Din moment ce plasma conţine mai multe tipuri de particule, este foarte posibil şi firesc să existe mai multe distribuţii, respectiv temperaturi necesare pentru descrierea acestor distribuţii.

Astfel, în cazul unei plasme susţinute într-o atmosferă de gaz monoatomic pot exista 4 tipuri de temperaturi: *temperatura electronilor* (T_e) şi *temperatura gazului* (Doppler sau cinetică, T_{cin}), temperaturi care descriu distribuţia electronilor, respectiv ionilor după energia cinetică; *temperatura de excitare* (T_{exc}) care descrie distribuţiei particulelor pe nivelele energetice excitate şi *temperatura de ionizare* (T_{ion}) care descrie echilibrului de ionizare (ea rezultă din ecuaţia lui Saha). Dacă gazul de susţinere este bi- sau poliatomic, atunci este necesară introducerea a încă două temperaturi: *temperatura de rotaţie* (T_{rot}) care descrie distribuţia particulelor pe nivelele energetice de rotaţie şi *temperatura de vibraţie* (T_{vibr}) care va descrie distribuţia particulelor pe nivelele energetice de vibraţie.

Densitatea de electroni (n_e) este o măsură a numărului de electroni liberi într-un cm^{-3} de plasmă, indicând gradul de ionizare al plasmei şi este considerată a

fi un parametru fundamental, independent de temperaturi sau de existenţa echilibrului termodinamic. Dacă acest echilibru există, atunci n_e va defini temperatura unică a plasmei.

Scopul principal al diagnosticării plasmei este determinarea temperaturilor şi densităţii de electroni. În literatura de specialitate sunt amintite următoarele procedee optico-spectrale:

- pentru temperatura de excitare: *metoda dreptei Boltzmann*
- pentru temperatura de ionizare:
    - *metoda ecuaţiei lui Saha*
    - *metoda raportului liniilor ionice şi atomice*
    - *metoda raportului linie-continuum*
- pentru temperatura cinetică a gazului:
    - *metoda lărgirii Doppler*
    - *metoda împrăştierii Rayleigh*
    - *metoda absorbţiei radiaţiei laser*
- pentru temperatura cinetică a electronilor:
    - *metoda radianţei spectrale a continuumului*
    - *metoda împrăştierii (Thomson; Rayleigh; Raman)*
- pentru temperatura de rotaţie: *metoda dreptei Boltzmann*
- pentru temperatura de vibraţie: *metoda dreptei Boltzmann*
- pentru densitatea de electroni:
    - *metoda lărgirii Stark a liniilor spectrale (H_β sau H_α)*
    - *metoda raportului linie-continuum*
    - *metoda ecuaţiei Kramers-Unsöld*

Metodele de diagnosticare optico-spectrală care investighează plasma prin intermediul studiului radiaţiei electromagnetice de excitare-dezexcitare spontană şi profilului liniilor spectrale se numesc *metode de diagnosticare pasive* (de exemplu metoda dreptei Boltzmann, metoda ecuaţiei lui Saha, metoda raportului dintre o linie ionică şi una atomică ale aceluiaşi element, metoda raportului linie-continuum, metoda lărgirii Doppler, metoda radianţei spectrale a continuumului, metoda lărgirii Stark).

Metodele de diagnosticare care au la bază interacţiunea dintre radiaţia laser şi plasmă, unde informaţiile despre carateristicile plasmei se obţin din studiul modificărilor aduse de plasmă în proprietăţile radiaţiei laser, se numesc *metode de*

diagnosticare active (metoda împrăştieriilor Rayleigh-Thomson-Raman, metoda absorbţiei radiaţiei laser).

Rezultatele obţinute prin diagnosticarea spectrală îşi găsesc aplicaţiile în optimizarea surselor spectrale cu plasmă, stabilirea zonelor analitice optime, realizarea unor hărţi ale plasmei (de temperatură sau densitate de electroni) sau prevederea comportamentului unor specii analitice introduse în plasmă.

Metoda de diagnosticare aplicată se alege în funcţie de temperatura care se doreşte a fi determinată şi de constantele spectrale pe care le avem la dispoziţie.

7.3 Echilibrul termodinamic într-o sursă spectrală

Atunci când temperaturile din plasmă au valori identice spunem că ea se găseşte în *starea de echilibru termodinamic* (această stare este o idealizare, ea nu poate fi observată în realitate).

Echilibrul termodinamic este starea în care principiul echilibrului detaliat se aplică perfect, adică fiecare proces este perfect echilibrat de procesul său invers (de exemplu: excitarea de dezexcitare sau ionizarea de recombinare). Acest principiu se aplică tuturor formelor de energie şi formelor de transfer de energie. Echilibrul termodinamic total sau global (ETG) este caracterizat de coexistenţa următoarelor 4 legi:

1) *distribuţia vitezei* pentru toate particulele din plasmă este o *distribuţie Maxwell*:

$$f(\mathrm{v})=4\cdot\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot \mathrm{v}^2\cdot \exp\left(-\frac{m\mathrm{v}^2}{2k_B T}\right) \tag{7.1}$$

2) *distribuţia densităţii de radiaţie* emisă de plasmă în funcţie de lungimea de undă şi temperatură este descrisă de *ecuaţia lui Planck*:

$$\rho_\lambda(T)=2\cdot\frac{hc^2}{\lambda^5}\cdot exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \tag{7.2}$$

3) pentru fiecare specie chimică (element), *distribuţia populaţiei de particule pe diferitele nivele energetice* este o *distribuţie tip Boltzmann*:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \cdot exp\left[-\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right] \qquad (7.3)$$

4) *gradul de ionizare* al plasmei este descrisă de *ecuația lui Saha*:

$$\frac{N_i N_e}{N_a} = \frac{g_i g_e}{g_a} \cdot \frac{(2\pi m_e k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{ioniz}}{k_B T}\right) \qquad (7.4)$$

Astfel, putem spune că *echilibrul termodinamic global* este acea stare în care distribuția după energiile particulelor și distribuția după densitatea de radiație sunt descrise de aceste 4 legi (Maxwell, Boltzmann, Saha, respectiv Planck). În starea de echilibru termodinamic plasma este caracterizată printr-o singură temperatură, iar toate procesele din plasmă decurg cu aceeași probabilitate. Pe lângă ciocniri, procesele de schimb energetic includ și fenomenele radiative iar fotonii emiși vor fi absorbiți în totalitate.

Sistemele în care distribuția după energii este descrisă de legile amintite, dar cea după densitatea de radiație nu (deoarece absorbția completă necesită densități optice ridicate pentru toate tranzițiile radiative), se consideră a fi în *echilibru termodinamic local* (ETL). Această condiție este realizată atunci când modul dominant de transfer al energiei se face prin ciocniri între particule și nu prin absorbția sau emisia radiațiilor. Conform literaturii de specialitate, matematic vorbind, condiția de ETL se poate scrie:

$$n_e >> 1,6 \cdot 10^{12} \cdot T_e^{\frac{1}{2}} \cdot (\Delta E)^3 \qquad (7.5)$$

unde T_e este temperatura electronilor (în K) iar ΔE reprezintă diferența de energie (în eV) dintre nivelele energetice în discuție.

În acest caz starea plasmei nu mai poate fi descrisă cu ajutorul unei singure temperaturi. În starea de echilibru termodinamic local, plasma poate fi împărțită în volume infinitezimale, în care cele patru legi mai sus amintite sunt satisfăcute în același timp. În interiorul fiecărui volum infinitezimal starea plasmei este caracterizată de o singură temperatură.

Cu toate că o sursă spectrală cu plasmă, aflată la echilibru termodinamic este considerată a fi nepotrivită pentru analiza spectrochimică, starea ideală de echilibru termodinamic este dorită din patru motive:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1) efectul instabilităţii sursei aupra semnalului emis va fi minim;

2) interferenţele spectrale lipsesc aproape în totalitate;

3) comportamentul unui element introdus în plasmă va fi previzibil;

4) în anumite condiţii date unele relaţii deduse pentru o plasmă aflată la echilibru termodinamic vor putea fi aplicate şi pentru plasmele care nu se găsesc în acastă stare.

7.4 Intensitatea şi profilul unei linii spectrale

Metodele spectroscopice de analiză au ca prim scop *identificarea elementelor* prezente în proba originală (*analiză calitativă*) şi/sau *determinarea concentraţiei* unuia sau mai multor elemente aflate în proba originală (*analiză cantitativă*).

Procesele suferite de moleculele, atomii şi ionii probei dau naştere la "semnătura" atomilor şi moleculelor. În cazul spectroscopiei de emisie această "semnătură", ce face posibilă analiza, este rezultatul emisiei de radiaţie electromagnetică, rezultat concretizat într-un spectru format din linii pentru atomi şi ioni şi din benzi pentru moleculele neutre şi pentru radicali. Liniile spectrale sunt rezultatul tranziţiilor electronice la nivel de atom sau ion, între nivele energetice cuantificate .

În condiţii ideale radiaţia emisă este perfect monocromatică, iar linia de emisie apare sub forma unei linii verticale - impuls Dirac (Fig.7.1). În realitate, radiaţia nu este monocromatică, ci una rezultată din suprapunerea a mai multor radiaţii monocromatice. Drept urmare va exista o distribuţie a intensităţii în funcţie de lungimea de undă, iar linia spectrală va fi reprezentarea grafică a acestei distribuţii (Fig.7.2).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

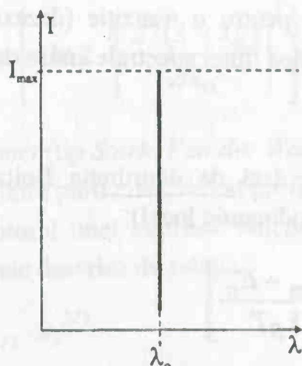


Fig.7.1 - Linia spectrală ideală.

După cum se vede şi din figură, linia spectrală reală va prezenta o lărgire. Lărgirea liniilor spectrale depinde de valoarea intensităţii ei. Pentru caracterizarea unitară a lărgirilor, s-a introdus noţiunea de *semilărgime* a liniei spectrale (notată de obicei cu $\Delta\lambda_{1/2}$). Ea reprezintă lărgimea liniei spectrale ($\lambda_2 - \lambda_1$) la o intensitate egală cu jumătate din intensitatea maximă a liniei spectrale (I_{max}). λ_o reprezintă lungimea de undă la care intensitatea de emisie este maximă, lungime de undă faţă de care se va măsura lărgirea.

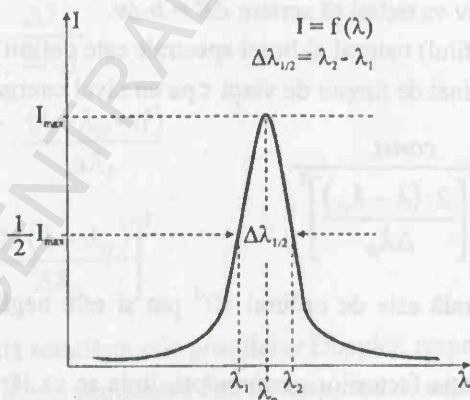


Fig.7.2 - Linia spectrală reală.

Prin intensitatea unei linii spectrale vom înţelege puterea radiantă emisă pe unitatea de volum, unitatea de timp şi unghi solid. Dacă se neglijează

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

autoabsorbţia plasmei atunci, pentru o tranziţie (dezexcitare) între două nivele energetice "*m*" şi "*n*", intensitatea liniei spectrale emise de un atom excitat va fi:

$$I_{mn} = N_m A_{mn} h\nu_{mn} \tag{7.6}$$

iar populaţia nivelelor va fi dată de distribuţia Boltzmann (se presupune că sistemul este la echilibru termodinamic local):

$$\frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} \cdot exp\left[-\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right] \tag{7.7}$$

unde: N_m şi N_n reprezintă populaţia nivelelor *m* şi *n*; A_{mn} este probabilitatea de emisie spontană; g_m şi g_n sunt ponderile statistice ale nivelelor *m* şi *n*; E_m şi E_n reprezintă energia nivelelor *m* şi *n*; ν_{mn} este frecvenţa radiaţiei emise ($\nu_{mn} = c/\lambda_{mn}$), iar *T* reprezintă temperatura de excitare.

Atunci când nu există nici un factor perturbator, lărgirea care apare se numeşte *lărgire naturală* ($\Delta\lambda_N$). Cauza acestei lărgiri se regăseşte în faptul că, ţinând cont de relaţia de nedeterminare a lui Heisenberg, energia unui nivel nu poate fi detereminată cu o precizie oricât de mare (timpul de viaţă $\tau \approx 1/A$, unde *A* este probabilitatea de tranziţie spontană, are o valoare finită şi bine determinată). Astfel în loc de $E = h\cdot\nu$ va trebui să scriem $\Delta E = h\cdot\Delta\nu$.

Conturul (profilul) natural al liniei spectrale este definit de o distribuţie tip Lorentz şi este determinat de timpul de viaţă τ pe un nivel energetic excitat:

$$P_N(\lambda) = \frac{const.}{1 + \left[\frac{2\cdot(\lambda - \lambda_o)}{\Delta\lambda_N}\right]^2} \tag{7.8}$$

Lărgirea naturală este de ordinul 10^{-3} pm şi este neglijabilă faţă de alte tipuri de lărgiri.

Odată cu apariţia factorilor perturbatori, linia se va lărgi faţă de conturul său natural. Astfel mai apar două lărgiri:

a) *lărgirea Doppler*, cauzată de vibraţia termică şi/sau de deplasarea particulelor emitente faţă de receptorul de radiaţie care va determina un profil descris de relaţia:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$P_D(\lambda) = const \cdot \exp\left\{-\ln 2 \cdot \left[\frac{2\cdot(\lambda-\lambda_O)}{\Delta\lambda_D}\right]^2\right\} \tag{7.9}$$

b) *lărgirea prin impact* (tip *Stark, Van der Waals, Holmsmark* - cauzate de interacțiile care iau naștere între particule). Acest profil lărgit din cauza impactului se descrie mai greu cu ajutorul unei expresii funcționale simple. Semilărgimea profilului Lorentz rezultat este descrisă de relația:

$$\Delta\lambda_S = 2{,}5\cdot 10^{-9}\cdot \alpha_{1/2}\cdot n_e^{2/3} \tag{7.10}$$

unde $\alpha_{1/2}$ este o constantă tabulată, iar n_e reprezintă densitatea de electroni din plasmă.

Profilul real al unei linii spectrale, care include lărgirile de linie prezentate anterior, se numește contur Lorentz-Doppler sau Voight, și este descris de funcția:

$$P(\lambda) = \frac{a}{\pi}\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{exp\left(-t^2\right)}{a^2+(b-t)^2}dt \tag{7.11}$$

unde:

$$a = \sqrt{ln\, 2}\cdot\frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} \tag{7.12}$$

$$b = 2\sqrt{\ln 2}\cdot\frac{(\lambda-\lambda_o-d)}{\Delta\lambda_D} \tag{7.13}$$

$$t = \ln 2\left[\frac{2\cdot(\lambda-\lambda_O)}{\Delta\lambda_D}\right]^2 \tag{7.14}$$

$\Delta\lambda_D$ și $\Delta\lambda_L$ reprezintă semilărgimile progilelor Doppler, respectiv Lorentz (Stark și van der Waals), iar d este deplasarea față de lungimea de undă nominală λ_o.

Trebuie amintit că, profilul unei linii spectrale observate cu ajutorul unui instrument optic (de exemplu monocromator) va fi un profil efectiv, rezultat al profilului fizic și profilului instrumental. Relația dintre semilărgimi va fi una cvadratică:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta\lambda_{eff}^{2} = \Delta\lambda_{instr}^{2} + \Delta\lambda_{phys}^{2} \tag{7.15}$$

Lărgirea instrumentală ($\Delta\lambda_{inst}$), care se mai cunoaşte şi sub denumirea de *rezoluţie*, este determinată de lărgimea fanteide intrare a monocromatorului, parametrii reţelei de difracţie şi de aberaţiile optice după o relaţie de tipul:

$$\Delta\lambda_{instr}^{2} = \Delta\lambda_{geom}^{2} + \Delta\lambda_{difr}^{2} + \Delta\lambda_{aber}^{2} \tag{7.16}$$

unde:

$$\Delta\lambda_{difr} = \frac{\lambda d}{mD} \tag{7.17}$$

$$\Delta\lambda_{geom} = DLR \cdot f \tag{7.18}$$

iar d este constanta reţelei de difracţie, m ordinul de difracţie, D lăţimea reţelei de difracţie, DLR dispersia liniară reciprocă (intervalul de lungime de undă, în nm, corespunzător lungimii efective ocupate, în mm) şi f lăţimea fantei monocromatorului.

Lărgimea fizică a liniei spectrale va conţine toate contribuţiile pe care le-am discutat până acum (naturală, Doppler, Stark, Van der Waals şi Holmsmark).

7.5 Metode optico-spectrale de determinare a temperaturilor

7.5.1 Determinarea temperaturii de excitare atomice

Temperatura de excitare atomică (T_{exc}) este temperatura care poate fi asociată energiei de excitare a atomilor, adică energiei primite de ansamblul de atomi pentru a trece pe nivele excitate. Ea este asociată stării electronilor dintr-un atom şi va caracteriza distribuţia lor după energia de excitare, respectiv va descrie populaţia relativă a nivelelor energetice pentru o specie atomică dată, prezentă în plasmă.

Deoarece la dezexcitare se emite o radiaţie luminoasă, intensitatea liniilor spectrale emise poate fi folosită pentru determinarea acestor temperaturi. Pentru a realiza aceste detereminări se folosesc aşa numitele *specii termometrice*, elemente ale căror linii şi caracterisitici spectrale sunt bine cunoscute. Pentru a determina temperatura de excitare se folosesc cel mai des următoarele elemente: Fe, Ar sau He (în funcţie de tipul gazului de susţinere al descărcării), Cu sau Pb.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Combinând ecuaţiile (7.6) şi (7.7) rezultă:

$$I_{mn} = N_n A_{mn} \frac{g_m}{g_n} \frac{hc}{\lambda_{mn}} exp\left(-\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right) \tag{7.19}$$

sau

$$\frac{I_{mn}\lambda_{mn}}{A_{mn}g_m} = N_n \frac{hc}{g_n} exp\left(-\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right) \tag{7.20}$$

Logaritmând expresia precedentă, rezultă:

$$ln\left(\frac{I_{mn}\lambda_{mn}}{A_{mn}g_m}\right) = const_1.-\left(\frac{E_{exc}}{k_B T_{exc}}\right) \tag{7.21}$$

Făcând trecerea de la produsul $g_m A_{mn}$ la $g_n f_{nm}$ (unde f_{nm} este tăria cuantică a oscilatorului) ecuaţia (7.19) se mai poate scrie:

$$log\left(\frac{I_{mn}\lambda^3_{mn}}{g_n f_{nm}}\right) = const_2.-\left(\frac{E_{exc}}{k_B T_{exc}}\right) \tag{7.22}$$

Relaţiile (7.21) şi (7.22) reprezintă nişte drepte cu pantă negativă ($tg\alpha < 0$) numite *drepte Boltzmann*. Reprezentând grafic membrul stâng în funcţie de E_{exc}, din panta dreptei se determină temperatura de excitare:

$$tg\alpha = -\frac{1}{k_B \cdot T_{exc}} \Rightarrow T_{exc} = -\frac{1}{k_B \cdot tg\alpha} \tag{7.23}$$

Folosind formule mai practice, temperatura de excitare se poate calcula cu una din relaţiile:

$$T_{exc} = -\frac{5040}{tg\alpha}, \text{ dacă folosim logaritmul zecimal} \tag{7.24}$$

$$T_{exc} = -\frac{11592}{tg\alpha}, \text{ dacă folosim logaritmul natural} \tag{7.25}$$

Din relaţia (7.19) rezultă că temperatura de excitare s-ar putea determina, în cazul în care se cunoaşte intensitatea absolută a liniei spectrale pentru elementul dat, în mod direct şi anume după formula:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$T_{exc} = -\frac{E_{exc}}{k_B \cdot ln\left(\frac{l}{4\pi} \cdot \frac{I_{mn}}{N \cdot A_{mn}} \cdot \frac{B(T)}{g_m} \cdot \frac{\lambda_{mn}}{hc}\right)} \qquad (7.26)$$

unde: N reprezintă concentraţia totală a particulelor, $B(T)$ este funcţia de partiţie pentru atomi neutri sau ioni, E_{exc} reprezintă energia de excitare, l reprezintă grosimea sursei spectrale considerată a fi "subţire" din punct de vedere optic, iar I_{mn} este intensitatea absolută a radiaţiei emise la o dezexcitare de pe nivelul superior m pe un nivel inferior n (exprimată în erg/sr·s·cm^2).

Evident măsurătorile de intensităţi absolute sunt extrem de greu de realizat. Din acest motiv este mult mai comod să folosim metoda dreptei Boltzmann, unde avem nevoie de intensităţile relative a cel puţin două linii spectrale.

În situaţia în care se lucrează doar cu două linii spectrale, erorile de determinare pot fi considerabile dacă nu se respectă următorul criteriu: cele două linii spectrale folosite la determinarea temperaturii să fie apropiate în lungimi de undă ($\Delta\lambda$ < 10 nm) şi îndepărtate în energii de excitare ($\Delta E \geq 1$ eV). Astfel temperatura de excitare se va calcula după formula:

$$T_{exc} = \frac{1}{k_B} \cdot \frac{E_{exc_1} - E_{exc_2}}{\ln\frac{g_1 A_1 \lambda_2}{g_2 A_2 \lambda_1} - \ln\frac{I_1}{I_2}} \qquad (7.27)$$

Pentru a obţine rezultate cât mai corecte este preferată folosirea a cât mai multor perechi de linii spectrale şi medierea rezultatelor obţinute.

7.5.2 Determinarea temperaturii de ionizare - disociere

Temperatura de ionizare (T_{ion}) caracterizează echilibrul de ionizare în plasmă. Ea este asociată energiei cedată plasmei pentru disocierea, atomizarea şi ionizarea particulelor ei. Pentru determinarea temperaturii de ionizare se pot folosi mai multe metode, dintre care amintim: *metoda ecuaţiei lui Saha* (dacă se cunosc densităţile de particule din plasmă); *metoda raportului dintre o linie ionică şi o linie atomică ale aceluiaşi element* (Boumans - De Boer) şi *metoda raportului linie-continuum.*

Ecuaţia lui Saha (1922) caracterizează echilibrul de atomizare-ionizare în plasmă şi exprimă gradul de ionizare:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{n_i n_e}{n_a} = \frac{g_i g_e}{g_a} \cdot \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \cdot exp\left(-\frac{E_{ioniz}}{k_B T_{ion}}\right) \qquad (7.28)$$

Din această ecuaţie se poate exprima temperatura de ionizare dacă se cunosc densităţile de particule din plasmă (n_e, n_i, n_a). Deoarece aceste densităţi se determină foarte greu, metoda este foarte rar folsită.

Trebuie menţionat faptul că ecuaţia lui Saha prevede existenţa echilibrului termodinamic local, ionizarea simplă a atomilor şi atomii simplu ionizaţi să fie singură sursă de electroni (adică introducerea unui element în plasmă nu va afecta cvasineutralitatea plasmei sau altfel spus nu va conduce la "însămânţarea" acestuia).

Metoda raportului dintre o linie ionică şi o linie atomică foloseşte raportul intensităţilor liniilor aceluiaşi element (de obicei Ca) pentru a determina temperatura de ionizare. Liniile din spectrul de emisie pot proveni atât din dezexcitarea atomilor excitaţi cât şi din dezexcitarea ionilor excitaţi, în conformitate cu relaţiile (7.6) şi (7.7).

Făcând raportul celor două intensităţi, eliminând funcţiile de partiţie cu ajutorul ecuaţiei lui Saha, ţinând cont de cvasineutralitaea plasmei ($n_e \approx n_i$), respectiv de echilibrul termodinamic local ($T = T_{exc} = T_{ion}$) şi ştiind că funcţia de partiţie pentru electroni este $B_e(T) = 2$, rezultă:

$$\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_{ETL} = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_e k_B}{h^2}\right)^{3/2} T^{3/2} \left(\frac{gA}{\lambda}\right)_i \left(\frac{\lambda}{gA}\right)_a \cdot \frac{1}{n_e} \cdot exp\left(-\frac{E_{ioniz} + \Delta E_i - \Delta E_a}{k_B T_{ion}}\right) \qquad (7.29)$$

Înlocuind constantele universale şi logaritmând ecuaţia de mai sus, ea se transformă în:

$$ln\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_{ETL} = 49{,}93 + ln\left[\left(\frac{gA}{\lambda}\right)_i \left(\frac{\lambda}{gA}\right)_a\right] + \frac{3}{2} ln(T_{ion}) - ln(n_e) - \frac{E_{ioniz} + \Delta E_i - \Delta E_a}{k_B T_{ion}} \qquad (7.30)$$

Relaţia precedentă este ecuaţia unei drepte cu pantă negativă (tgα < 0). Reprezentând grafic membrul stâng în funcţie de (E_{ioniz} + ΔE_i - ΔE_e), din panta dreptei se determină temperatura de ionizare-disocire:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$tg\alpha = -\frac{1}{k_B \cdot T_{ion}} \Rightarrow T_{ion} = -\frac{1}{k_B \cdot tg\alpha} \qquad (7.31)$$

Metoda descrisă mai sus presupune, ca o condiţie de pornire, existenţa echilibrului termodinamic local în plasmă. Pentru cazul real, se defineşte *abaterea de la echilibrul termodinamic local* b_r, ca fiind raportul dintre $(I_i/I_a)_{experimental}$ (măsurat din spectru) şi $(I_i/I_a)_{la\ ETL}$ (calculat din ecuaţia 7.30, luând $T = T_{exc}$):

$$b_r = \frac{\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_{experimental}}{\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_{la\ ETL}} \qquad (7.32)$$

În funcţie de valoarea acestui parametru se pot face aprecieri cu privire la starea în care se află plasma. Astfel, dacă acest coeficient este 1 se spune că plasma se află la echilibru termodinamic local. Dacă coeficientul este cuprins în intervalul $0,1 < b_r < 10$ se poate spune că plasma, sau zona investigată unde această valoare a fost determinată, se găseşte într-o stare apropiată de starea de echilibru termodinamic local (valorile subunitare sunt caracteristice plasmelor recombinative, iar cele supraunitare celor ionizante). În afara intervalului amintit (valori mai mari decât 10) avem de a face cu o abatere de la starea de echilibru termodinamic, abaterea fiind cu atât mai mare cu cât valoarea lui b_r este mai mare.

Metoda raportului linie-continuum urmăreşte determinarea temperaturii de ionizare din raportul dintre intensitatea totală a unei linii spectrale la o lungime de undă dată λ şi intensitatea din continuum, integrată pentru intervalul de lungimi de undă $\Delta\lambda$, din jurul liniei spectrale. Această metodă se limitează la temperaturi de ionizare mai mici de $6 \cdot 10^4$ K.

Folosind ecuaţia lui Saha şi incluzând intensitatea cuantică de oscilaţie în absorbţie, se obţine o expresie generală pentru intensitatea liniei spectrale la o lungime de undă dată. Ea se împarte la suma dintre intensitatea radiaţiei corespunzătoare tranziţiilor de tipul "liber-liber" sau de frânare a electronilor ("bremsstrahlung") şi intensitatea radiaţiei de recombinare.

Fiind necesare măsurători de intensităţi absolute, acestea se realizează cu ajutorul unei lămpi etalon, de exemplu cu filament de W, folosită pe post de "corp

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

gri". Astfel se măsoară intensitatea continuumului emis de un bec etalonat şi se raportează la intensitatea relativă a unei linii de emisie. În cazul plasmelor de Ar, se foloseşte linia de la 430,01 nm, iar continuumul se măsoară la 428,6 nm.

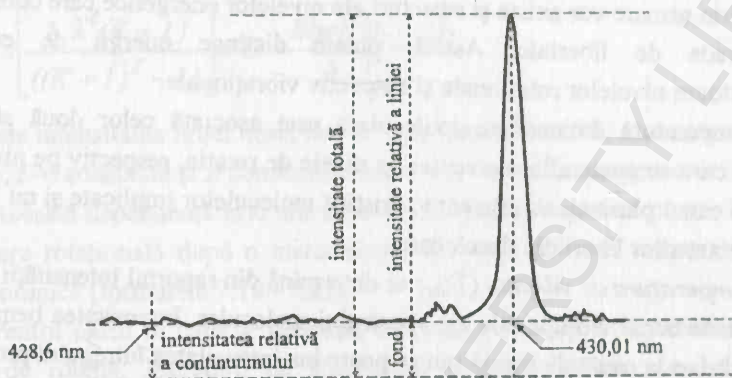


Fig.7.3 - Metoda raportului "linie la continuum".

S-a demonstrat că pentru determiarea temperaturii de ionizare se pot utiliza şi intensităţi relative pentru linia spectrală, respectiv pentru continuum (Fig.7.3). În acest caz formula de lucru este:

$$\frac{I_\lambda}{I_c} = \frac{3,139}{T_{ion}} \cdot exp\left[\frac{14565,2}{T_{ion}}\right] \cdot \frac{\lambda}{D_\lambda} \qquad (7.33)$$

unde: I_λ este intensitatea relativă a liniei spectrale, I_c este intensitatea relativă a continuului, D_λ reprezintă banda spectrală de trecere a aparatului spectral utilizat

Astfel se poate determina temperatura de ionizare-disociere, fără a presupune că plasma se găseşte în echilibru termodinamic local.

7.5.3 Determinarea temperaturii de excitare moleculară

În continuare ne vom referi doar la moleculele biatomice deoarece acestea sunt suficient de bine studiate şi destul de reprezentative pentru speciile moleculare care se pot întâlni în plasma descărcării gazoase, folosită ca sursă spectrală.

Aceste molecule pot fi excitate într-o varietate de stări electronice (asemănător atomilor), stări în care electronii se vor găsi pe orbite cu energii mari în jurul nucleului. Tranziţiile dintre nivelele energetice se realizează folosind fotoni din domeniul vizibil şi(sau) ultraviolet al spectrului de radiaţie

electromagnetică şi care au importante cantităţi de energie. Faţă de un atom, molecula biatomică are două grade suplimentare de libertate de rotaţie pe cele două direcţii perpendiculare pe axa sa şi un grad de libertate de vibraţie în lungul axei sale. Prin urmare vor exista şi structuri ale nivelelor energetice care corespund acestor grade de libertate. Astfel, putem distinge energii de excitare corespunzătoare nivelelor rotaţionale şi respectiv vibraţionale.

Temperatura de excitare moleculară este asociată celor două stări de excitare în care se poate afla molecula: pe nivele de rotaţie, respectiv pe nivele de vibraţie. În cazul plasmei, ea este caracteristică moleculelor implicate şi nu în mod necesar electronilor liberi din descărcare.

Temperatura de vibraţie (T_{vibr}) se determină din raportul intensităţii a două sau mai multe benzi vibraţionale ale spectrului molecular. Intensitatea benzii date se poate măsura la capăt de bandă sau se poate lua intensitatea întregului profil.

Dificultăţile apar în cazul suprapunerii benzilor. În acest caz investigatorul trebuie să se asigure că s-au folosit aceleaşi fracţiuni sau capete de bandă din sistemul de benzi dat (la rezoluţii slabe, liniile de rotaţie sunt suprapuse spre capetele de bandă). Acest tip de temperatură nu prezintă interes din punctul de vedere al surselor spectrale care folosesc plasma descărcării gazoase şi în concluzie nu vom insista mai mult asupra sa.

Temperatura de rotaţie (T_{rot}) este o temperatură de excitare moleculară şi va descrie distribuţia particulelor pe nivele energetice de rotaţie. Ea este asociată energiei de rotaţie a moleculei şi se determină din raportul intensităţilor liniilor spectrale aparţinând unei benzi dintr-un spectru de emisie molecular. Aceste linii spectrale sunt foarte apropiate între ele atât din punct de vedere al lungimii de undă, cât şi din punct de vedere energetic (aprox. 10^{-3} eV; în cazul benzii OH distanţa dintre nivelele cele mai joase este de numai $5 \cdot 10^{-4}$ eV), deci populaţiile acestor nivele rotaţionale nu vor diferii semnificativ. Totuşi, numărul mare de nivele care se pot folosi oferă determinării o bună acurateţe (~ 30 K). Cel mai des se studiază spectrul moleculelor OH (0 - 0) $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi_i$ (306 - 312 nm) şi N_2^+ (0 - 0) $B^2\Sigma^+_u \rightarrow X^2\Sigma^+_g$ (387 - 392 nm).

Temperatura de rotaţie se determină prin metoda dreptei Boltzmann şi furnizează informaţii preţioase cu privire la starea speciilor moleculare din plasmă.

Intensităţile de rotaţie ale liniilor de vibraţie-rotaţie sunt invers proporţionale cu puterea a 4-a a lungimii de undă şi direct proprorţionale cu gradul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de populare a nivelului superior de rotație. Folosind metoda logaritmării pentru liniarizare, intensitățile de emisie ale liniilor rotaționale emise de o moleculă biatomică vor fi date de relația:

$$ln\left[\frac{I\ \lambda^4(K+1)}{((K+1)^2-1)}\right]=D-\frac{BhcK(K+1)}{k_B T_{rot}} \qquad (7.34)$$

unde: I este intensitatea liniei observate la lungimea de undă λ, K numărul cuantic de rotație, D o constantă și B constanta rotațională a nivelului superior de vibrație.

Această dependență este una liniară. Din panta dreptei se poate determina temperatura rotațională după o metodologie descrisă în cazul temperaturilor de excitare atomică (formulele 7.19 - 7.23).

Pentru cazul în care se cunoaște tăria (S) și energiile de excitare pentru nivelele de rotație, literatura de specialitate prevede și alte posibilități. De exemplu, intensitatea liniilor din bandă se poate și scrie sub forma:

$$I_{rot}=CS\sigma^4\exp\left(-\frac{E_{rot}}{k_B T_{rot}}\right) \qquad (7.35)$$

unde: C este un factor identic pentru toate liniile dintr-o bandă dată, iar σ este numărul de undă al tranziției.

Se poate reprezenta dependența $ln(I/S\sigma^4)$ în funcție de energia nivelului superior E_{rot}, obținându-se o dreaptă de tip Boltzmann cu panta egală cu $-1/k_B T_{rot}$. Din panta dreptei se va determina temperatura de rotație:

$$T_{rot}=-\frac{1}{k_B\cdot tg\alpha} \qquad (7.36)$$

7.5.4 Determinarea temperaturii cinetice

Temperatura cinetică descrie distribuția particulelor după energia lor cinetică. În cazul în care este vorba de particule grele (atomi sau ioni) ea se mai numește și *temperatură Doppler* sau *temperatura gazului*.

Determinarea acestei temperaturi se bazează pe ideea că particula emitentă de radiație electromagnetică (lumină) se află în mișcare în raport cu receptorul (aparatura optică de detecție). Astfel, acest receptor va sesiza lumina la o altă lungime de undă decât la care a fost ea emisă. Acest fenomen este binecunoscut în

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fizică şi sub denumirea de efect Doppler-Fizeau. El se va materializa prin lărgirea liniei spectrale în jurul lungimii de undă de emisie a particulei presupuse în repaus. Semilărgimea unei linii spectrale rezultată în urma existenţei efectului Doppler-Fizeau este dată de formula:

$$\Delta\lambda_D = 2\lambda_o\sqrt{\frac{2(\ln 2)RT_{gaz}}{A}} = 7{,}16\cdot 10^{-7}\,\lambda_o\sqrt{\frac{T_{gaz}}{A}} \qquad (7.37)$$

unde: λ_O este lungimea de undă a radiaţiei emise de specia termometrică folosită (de obicei se lucrează cu Be I, λ_O = 234,861 nm), iar A este masa atomică a ei. (A_{Be} = 9,012 u.a.m).

Astfel, formula generală pentru temperatura Doppler va fi:

$$T_D = A\left(\frac{\Delta\lambda_D}{7{,}16\cdot 10^{-7}\,\lambda_o}\right)^2 = 1{,}95\cdot 10^{12}\cdot A\cdot\left(\frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_o}\right)^2 \qquad (7.38)$$

sau, în particular pentru Be I: $T_{gaz} = 319\,\Delta\lambda_D^{\;2}$, cu $\Delta\lambda_D$ exprimat în *pm*.

Împrăştierea radiaţiei electromagnetice (de exemplu cea a unui laser) pe particulele din plasmă (atomi sau molecule) ce au dimensiuni mult mai mici decât lungimea de undă a radiaţiei incidente, se numeşte *împrăştiere Rayleigh*. Aceste particule împrăştietoare, având o masă mult mai mare decât electronii, vor avea viteze termice reduse, motiv pentru care efectul Doppler se poate neglija.

Diagrama schematică a procesului de împrăştiere este prezentată în Fig.7.4.

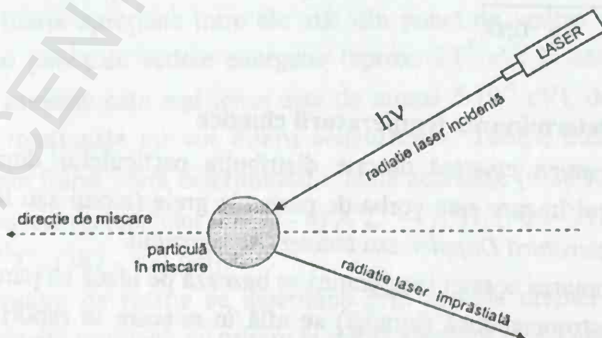


Fig.7.4 - Procesul de împrăştiere a radiaţiei laser pe o particulă aflată în mişcare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deoarece împrăştierea Rayleigh depinde liniar de concentraţia particulelor pe care se realizează împrăştierea şi de secţiunea de împrăştiere a acestora, legea gazului ideal $p = nk_BT_{gaz}$ (unde n, p şi k_B sunt numărul atomilor de gaz din unitatea de volum, presiunea şi respectiv constanta lui Boltzmann) poate fi folosită la determinarea temperaturii particulelor grele din plasmă, *temperatura cinetică a gazului*.

Dacă spectrometrul este calibrat în mod corespunzător, se poate determina densitatea locală a atomilor şi astfel se poate afla temperatura locală a gazului. Pentru calibrare sunt necesare doar două puncte, deoarece împrăştierea Rayleigh este un fenomen liniar. De exemplu, este suficient să se măsoare semnalul împrăştiat la temperatura camerei pentru Ar şi He şi astfel se poate obţine o dreaptă de calibrare valabilă în intervalul de temperaturi: temperatura camerei (~ 293 K) – 18.000 K.

Măsurătorile care au la bază împrăştierea Rayleigh nu sunt influenţate sau condiţionate de existenţa sau lipsa echilibrului termodinamic în plasmă. Singura cerinţă impusă este distribuţia maxwelliană a vitezelor particulelor, iar acurateţea determinărilor este de aproximativ 8 %.

O altă metodă care nu se bazează pe existenţa echilibrului termodinamic şi serveşte la determinarea temperaturii cinetice a gazului este *metoda absorbţiei radiaţiei laser*. Pentru aceasta se foloseşte un laser cu semiconductor pentru a determina profilul de absorbţie al unei linii spectrale caracteristice gazului plasmei.

Se alege o diodă laser având lungimea de undă corespunzătoare unei tranziţii (de exemplu 811,53 nm pentru Ar $4s^3P_2$ - $4p^3D_3$). Lungimea de undă a radiaţiei laser (cu o lărgime de ~0,05 pm) poate fi baleată în jurul lungimii de undă corespunzătoare liniei spectrale corespunzătoare tranziţiei prin modificarea treptată a curentului prin diodă. Făcând ca radiaţia laser să treacă prin plasmă şi detectând intensitatea acesteia se poate determina coeficientul de absorbţie în funcţie de lungimea de undă. Este de reţinut că coeficienţii de absorbţie locali se pot obţine doar după efectuarea inversiei Abel.

Profilul de absorbţie obţinut poate fi fitat cu o funcţie de tip Voigt şi conţine lărgirile datorate presiunii (profil lorentzian), prezenţei câmpurilor electrice (profil Stark) respectiv efectului Doppler (profil gaussian). Din

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

semilărgimea profilului gaussian se poate determina *temperatura gazului* cu o precizie de 10 % (formulele 7.33, 7.34).

Împrăştierea radiaţiei laser pe electronii liberi din plasmă se numeşte *împrăştiere Thomson.* Ei se vor afla în mişcare atât faţă de fasciculul laser incident cât şi faţă de detector. Astfel, radiaţia împrăştiată va prezenta o lărgire Doppler dublă. Dacă distribuţia după viteze a electronilor este de tip maxwellian, atunci lărgirea liniilor din spectru se poate atribui temperaturii electronilor. Diagrama schematică a procesului de împrăştiere este identică cu cea prezentată în Fig.7.5, folosită pentru îmîprăştierea Rayleigh.

Într-o plasmă de argon cuplată inductiv viteza electronilor este foarte mare (100 - 1000 km/s), astfel încât lărgirea sesizată va fi de până la 5 nm.

Măsurând spectrul împrăştiat pentru diferite lungimi de undă lărgite Doppler, se poate determina distribuţia energiei electronilor, iar din profilul gaussian al liniei obţinute după împrăştiere se poate determina temperatura electronilor.

Deoarece interacţiunea dintre fasciculul laser şi plasmă are loc într-o zonă aproape punctiformă (oricum de dimensiuni foarte mici faţă de dimensiunile plasmei), se poate realiza o investigare punct cu punct a plasmei. Totodată, pentru a asigura o rezoluţie temporală pentru măsurători, se poate folosi un laser în impulsuri.

În comparaţie cu alte metode, împrăştierea Thomson are avantajul că nu perturbă fizic plasma şi nu necesită prezenţa sau presupunerea existenţei echilibrului termodinamic local. Neajunsurile metodei constau în semnalul relativ slab cauzat de faptul că într-o plasmă de Ar concentraţia particulelor grele este de circa 1000 de ori mai mare decât cea a electronilor şi aceşti atomi sunt "ţinte" mai mari decât electronii (secţiunea eficace de "ciocnire" este mult mult mai mare).

O altă metodă de determinare a temperaturii electronilor este *metoda radianţei spectrale a continuumului*. Radianţa continuumului este datorată unor tranziţii ce implică electroni liberi. Ea poate fi constituită din radiaţia de recombinare (un electron liber se combină cu un ion pozitiv) şi radiaţia bremsstrahlung (de frânare - un electron liber rămâne liber, dar pierde energie). Deoarece energia electronilor liberi nu este cuantificată, radiaţia va fi distribuită într-un spectru continuu, intensitatea la orice frecvenţă depinzând de temperatura şi concentraţia electronilor după o relaţie de tipul:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$I(\nu) \approx \frac{n_e^2}{T_e} \tag{7.39}$$

unde: n_e este densitatea de electroni iar T_e temperatura electronilor.

Expresia intensităţii continuumului I_C la o lungime de undă dată este:

$$I_c(\lambda) = C \cdot \frac{n_i n_e}{T_e^{1/2}} \cdot \left\{ \xi \cdot \left[1 - exp\left(\frac{-hc}{\lambda \cdot k_B T_e} \right) \right] + G \cdot exp\left(\frac{-hc}{\lambda \cdot k_B T_e} \right) \right\} \tag{7.40}$$

unde C este o constantă, ξ - factorul de corecţie Biberman (datorat interacţiunilor de tipul liber-legat; pentru Ar $\xi = 1,8$), G - factorul Gaunt (datorat interacţiunilor de tipul liber-liber; pentru Ar $G = 1,1$).

Folosind expresia intensităţii unei linii spectrale (7.17) şi ecuaţia lui Saha (7.26) se poate da o expresie mai complexă unei linii spectrale emise, funcţie de temperaturile de excitare şi ionizare. Raportând această expresie la relaţia (7.40), în final se va obţine relaţia:

$$\frac{I}{I_c}(\lambda) = C \cdot \frac{gA}{B_i} \cdot \frac{1}{\lambda T_e} \cdot \frac{exp\left(\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T_{ion}} \right) \cdot exp\left(\frac{E_{exc}}{k_B T_{exc}} \right)}{\left\{ \xi \cdot \left[1 - exp\left(\frac{-hc}{\lambda \cdot k_B T_e} \right) \right] + G \cdot exp\left(\frac{-hc}{\lambda \cdot k_B T_e} \right) \right\}} \tag{7.41}$$

Calculul direct al temperaturii electronilor dintr-o astfel de relaţie este foarte dificil (presupune cunoaşterea T_{ion} şi T_{exc}). Dacă se presupune că plasma este în echilibru termodinamic local, atunci $T_{ion} = T_{exc} = T_e$ şi relaţia (7.41) devine mai simplă.

7.6 Determinarea densităţii de electroni

Densitatea de electroni (n_e) este o măsură a numărului de electroni liberi într-un cm^{-3} de plasmă. Ea indică gradul de ionizare a plasmei şi este considerată a fi un parametru fundamental, independent de temperaturi sau existenţa echilibrului termodinamic. Dacă acest echilibru există, atunci n_e va defini temperatura unică a plasmei. Pentru determinarea ei se pot folosi mai multe metode, cum ar fi: *metoda lărgirii Stark*; *metoda raportului linie-continuum*; *metoda ecuaţiei Kramers-Unsöld.*

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda lărgirii Stark a liniei $H\beta$ (linia β din seria Balmer a hidrogenului, λ_{H_β} = 486,13 nm) are la bază efectul Stark (lărgirea liniei spectrale în urma interacţiunii cu un câmp electric). Ea se datorează prezenţei unui câmp electric extern constant şi a unor microcâmpuri electrice interne, variabile în timp, cauzate de prezenţa particulelor încărcate electric. Totuşi, pe timpul interacţiunii unui atom care emite radiaţie electromagnetică cu un ion lent, câmpul intern se poate considera constant. Efectul Stark este direct proporţional cu concentraţia ionilor (sau electronilor - plasma fiind cvasineutră). Formula de lucru pentru această metodă este:

$$n_e = 7{,}966 \cdot 10^{12} (\Delta\lambda/\alpha_{1/2})^{\frac{3}{2}} \qquad (7.42)$$

unde $\Delta\lambda$ este semilărgimea liniei $H\beta$, iar $\alpha_{1/2}$ este o constantă tabulată.

Această formulă este valabilă pentru temperaturi ale electronilor cuprinse în intervalul 5000 - 40 000 K.

În funcţie de tipul de plasmă, de natura gazului de susţinere sau de aparatura disponibilă se pot folosi şi alte linii spectrale în vederea determinării densităţii de electroni cu ajutorul lărgirii Stark (linia α din seria Balmer a hidrogenului, λ_{H_α} = 656,28 nm, sau liniile din seria Lyman, respectiv linia de la 696,5 nm din spectrul Ar I).

Metoda raportului linie-continuum, pentru calculul densităţii de electroni, presupune valabilitatea ecuaţiei lui Saha pentru sistemul în cauză. Pe lângă această condiţie este nevoie şi de măsurători spaţiale pentru radianţa continuumului şi pentru temperatura de ionizare. Formula de lucru este:

$$n_e = 5{,}84 \cdot 10^{13} \cdot \lambda_c \cdot \left(\frac{I_c}{D_{\lambda c}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot T_{ion}^{\frac{1}{4}} \qquad (7.43)$$

unde: I_c este intensitatea absolută a continuumului la lungimea de undă λ_c = 428,6 nm a continuumului şi D_{λ_c} reprezintă lărgimea spectrală (vezi Fig.7.3).

Metoda ecuaţiei Kramers-Unsöld urmăreşte, de asemenea, evoluţia intensităţii continuumului în jurul lungimii de undă λ = 450 nm din spectrul plasmei. Astfel, ecuaţia de lucru devine:

$$n_e = \left(1{,}241 \cdot 10^{30} \cdot \varepsilon_\lambda \cdot \sqrt{T_e}\right)^{1/2} \qquad (7.44)$$

unde: ε_λ este intensitatea absolută a continuumului (în $W/sr \cdot \mu m \cdot cm^2$), iar T_e reprezintă temperatura electronilor (în K). Constantele prezente în această ecuație provin din literatura de specialitate.

M. W. Blades și colab. prezintă o relație de legătură între n_e (în cm^{-3}) și T_{ion} (în K) aparent mai complicată, care poate fi folosită la calcularea densității de electroni dacă se cunoaște T_{ion}:

$$n_e = 5{,}95 \cdot 10^{18} \cdot \sqrt{\sqrt{T_{ion}}\left[4 + 2\exp\left(\frac{-2061}{T_{ion}}\right)\right]\exp\left(\frac{-182900}{T_{ion}}\right)} \qquad (7.45)$$

Relația de mai sus a rezultat în urma presupunerii că expresia funcției de distribuție după energii a atomilor de Ar este foarte aproapiată de cea din cazul echilibrului termodinamic local.

Densitatea de electroni se poate calcula și cu ajutorul raportului dintre o linie ionică și o linie atomică ale aceluiași element, valabil la echilibru termodinamic:

$$\ln\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_{ETL} = 49{,}93 + \ln\left[\left(\frac{gA}{\lambda}\right)_i\left(\frac{\lambda}{gA}\right)_a\right] + \frac{3}{2}\ln(T_{ion}) - \ln(n_e) - \frac{E_{ioniz} + \Delta E_i - \Delta E_a}{k_B T_{ion}} \qquad (7.46)$$

Reprezentând grafic membrul stâng în funcție de $(E_{ioniz} + \Delta E_i - \Delta E_e)$, din panta dreptei se determină temperatura de ionizare-disocire, iar din intersecția cu axa $(E_{ioniz} + \Delta E_i - \Delta E_e = 0)$ se poate determina densitatea de electroni, după formula:

$$\ln(n_e) = 49{,}93 + \ln\left[\left(\frac{gA}{\lambda}\right)_i\left(\frac{\lambda}{gA}\right)_a\right] + \frac{3}{2}\ln(T_{ion}) - \ln\left(\frac{I_i}{I_a}\right) \qquad (7.47)$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

7.7 Diagnosticarea plasmelor şi inversia Abel

Majoritatea surselor spectrale nu sunt complet omogene pe direcţie verticală sau orizontală şi astfel informaţiile optico-spectrale prezintă o structură spaţială oarecum neomogenă.

În cazul în care plasma prezintă o oarecare simetrie cilindrică, informaţiile optico-spectrale (intensităţi de emisie sau absorbţie, densităţi de particule, temperaturi etc.) sunt obţinute din radiaţia luminoasă provenită de la întreaga grosime laterală a sursei spectrale (Fig.7.5).

Procedura de transformare a datelor laterale (plan x - y; profil lateral) în date radiale (plan r - θ; plan radial) se numeşte *inversie Abel*.

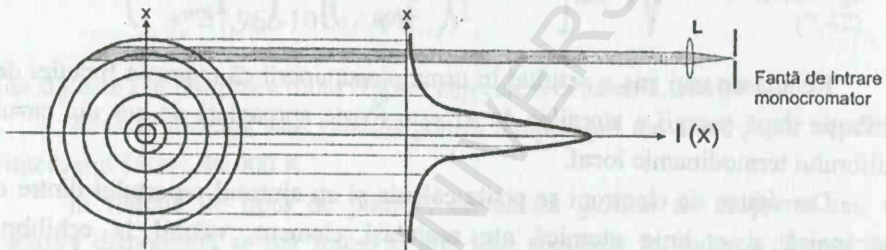


Fig.7.5 - Diagrama de observare optică a plasmelor cu simetrie cilindrică.

Dacă sursa poate fi considerată ca având o simetrie cilindrică, intensitatea laterală $I(x)$ în direcţia axei de observare Ox este dată de relaţia:

$$I(x) = 2 \cdot \int_x^R \frac{I(r) \cdot r}{\sqrt{x^2 - r^2}} dr \qquad (7.48)$$

unde R este raza sursei spectrale, iar $I(r)$ este intensitatea radială la o distanţă r de axa de simetrie a sursei.

În aceste condiţii $I(r)$ va fi dată de ecuaţia Abel (Fig.7.6):

$$I(r) = -\frac{1}{\pi} \cdot \int_r^R \frac{dI(x)/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \qquad (7.49)$$

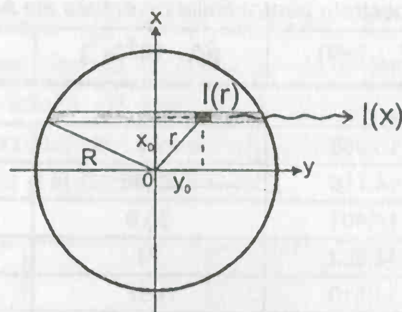


Fig.7.6 - Intensităţile radiale şi laterale.

Rezolvarea numerică a ecuaţiei (7.48) se face în modul următor. Având în vedere că intensitatea laterală înregistrată va prezenta o oarecare asimetrie faţă de axa centrală a sursei spectrale, se va calcula prima dată intensitatea "simetrică" (media aritmetică a celor două intensităţi laterale situate la aceeaşi distanţă faţă de axa centrală a plasmei). Profilul lateral astfel obţinut se va aproxima cu o expresie polinomială de gradul *n*. Profilul radial se va obţine în urma integrării, conform ecuaţiei (7.47), al derivatei de ordinul întâi a expresiei polinomiale.

Inversia Abel îşi găseşte aplicaţia în realizarea hărţilor de temperatură sau densităţi de particule ale plasmei sau în studiul variaţiei profilului liniilor spectrale.

7.8 Temperaturi şi densităţi de electroni într-o plasmă de argon

O parte dintre metodele optico-spectrale de diagnosticare prezentate anterior au fost aplicate pentru studiul plasmei de Ar cuplată capacitiv la presiune atmosferică. Plasma a fost generată cu oscilatorul RF prezentat în Fig.4.7, cu modificările din Fig.4.11, la o putere de 185 W şi cu un consum de argon de 1 l/min.

Pentru determinarea temperaturilor de excitare au fost folosite ca specii termometrice argonul şi fierul iar pentru determinarea temperaturii de ionizare, argonul şi calciul. Fierul şi calciul au fost introduse în plasmă pin pulverizarea pneumatică a unor soluţii etalon monoelement cu concentraţia de 1000 $\mu g\,ml^{-1}$.

Temperaturile de excitare au fost determinate prin metoda dreptei Boltzmann folosind relaţiile (7.21) sau (7.22), în funcţie de datele spectrale avute la dispoziţie din literatură, date care sunt prezentate în Tabelul 7.1. Spre exemplificare, în Fig.7.7 este prezentată o astfel de dreaptă pentru argon.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 7.1 - Date spectrale pentru liniile de emisie ale Ar, Fe, Ca şi OH.

λ [nm]	E_{exc} [eV]	$gA \cdot 10^{-8}[s^{-1}]$	$(\lambda^3/gf)x10^{-13}$
ARGON			
383,50	15,088	80	-
404,44	14,716	32,55	-
425,12	14,491	33,9	-
427,22	14,552	71	-
430,01	14,510	1,97	-
434,50	14,708	93,9	-
451,07	16,603	1,02	-
FIER			
371,994	3,34	-	1.3855
372,256	3,42	-	9.8294
373,484	4,19	-	0.2552
373,713	3,37	-	1.9392
375,873	4,26	-	0.5308
376,379	4,29	-	0.8258
376,719	4,31	-	1.1696
CALCIU			
430,253	2,882	7,1	linie atomică
445,673	2,784	7,5	linie atomică
393,367	3,152	0,91	linie ionică
422,67	2,932	1	linie atomică

λ [nm]	E_J [cm^{-1}]	$S_{JJ'}$	notaţie
OH			
307,114	35913,21	53,2	$R_2(14)$
307,303	36394,95	57,2	$R_2(15)$
307,437	32778,99	12,8	$R_2(4)$
307,703	32643,83	9,1	$R_2(3)$

A fost studiată dependenţa temperaturii de excitare pentru atomii de argon şi fier în funcţie de înălţimea de vizare a plasmei (măsurată de la vârful de susţinere a plasmei). În Fig.7.8 sunt prezentate două astfel de dependenţe pentru

două valori ale distanţei (H) dintre electrodul de susţinere a plasmei şi contraelectrod. Se poate observa că cele două curbe prezintă câte două maxime, unul în apropierea vârfului de susţinere a plasmei şi celălalt în apropierea contraelectrodului. Maximele pot fi explicate prin efectul cumulativ al distribuţiei liniilor de câmp electric şi al fluxului de argon.

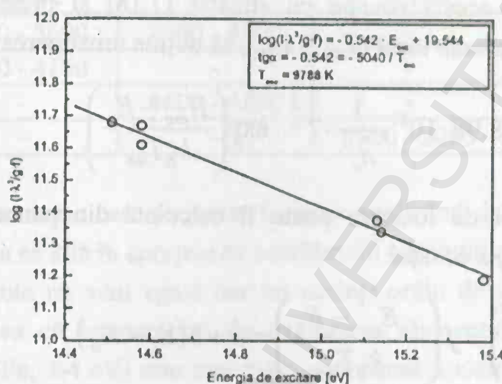


Fig.7.7 - Dreapta Boltzmann pentru determinarea temperaturii de excitare a Ar.

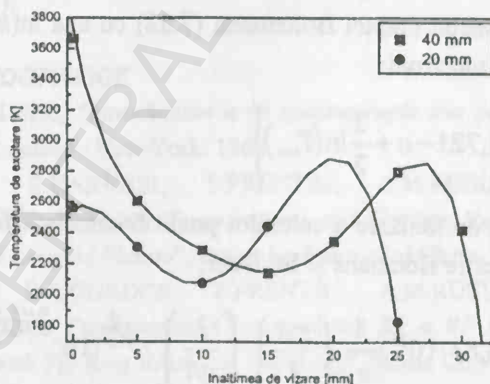


Fig.7.8 – Temperatura de excitare a Ar în funcţie de înălţimea de vizare, pentru două poziţii diferite ale contraelectrodului.

Temperaturile de ionizare ale argonului au fost determinate pornind de la ecuaţia lui Saha (7.26) scrisă în ipoteza ionizării simple şi a cuasineutralităţii

plasmei ($n_i \cong n_e$). Ţinând seama de faptul că $g_e = 2$ şi $g_i = 6$ pentru argon şi înlocuind valorile numerice ale celorlalte constante, rezultă ecuaţia:

$$\frac{n_e^2}{n_a} = 28{,}98 \cdot 10^{21} \frac{1}{g_a} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T_{ion}}\right) \qquad (7.50)$$

Combinând această ecuaţie cu ecuaţia (7.18) şi presupunând prezenţa echilibrului termodinamic local ($T_{exc} \cong T_{ion}$), se obţine următoarea ecuaţie:

$$\frac{hc \cdot gA}{I \cdot \lambda} = 28.98 \cdot 10^{21} \cdot \frac{1}{n_e^2} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(\frac{E_{exc} - E_i}{k_B T_{ion}}\right) \qquad (7.51)$$

Temperatura de ionizare poate fi calculată din panta regresiei liniare (dreaptă Boltzmann) a ecuaţei:

$$\ln\left(\frac{hc \cdot gA}{I \cdot \lambda}\right) = f\left(-\frac{E_{exc} - E_i}{k_B T_{ion}}\right) = a + b(E_i - E_a) \qquad (7.52)$$

unde: $a = 51{,}721 - 2 \cdot \ln(n_e) + 3/2 \cdot \ln(T_{ion})$ şi $b = -1/(k_B T_{ion})$.

După determinarea temperaturii de ionizare, din valoarea parametrului a, care reprezintă intersecţia dreptei Boltzmann (7.52) cu axa $\ln(hc\,gA/I\lambda)$, se poate calcula densitatea de electroni:

$$n_e = \exp\left\{51{,}721 - a + \frac{3}{2}\ln(T_{ion})\right\} \qquad (7.53)$$

Temperatura de ionizare a calciului poate fi calculată folosind o expresie dată în literatură de către Boumans şi De Boer:

$$\left(\frac{I_i}{I_a}\right)_{LTE} = 4{,}83 \cdot 10^{21} \cdot \frac{1}{n_e} \cdot \left(\frac{gA}{\lambda}\right)_i \cdot \left(\frac{\lambda}{gA}\right)_a \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot 10^{-\frac{E_i + \Delta E_i - \Delta E_a}{k_B T}} \qquad (7.54)$$

unde: I_i/I_a reprezintă raportul dintre intensitatea unei linii ionice şi a uneia atomice iar ΔE_i şi ΔE_a – energiile corespunzătoare tranziţiei ionice, respectiv atomice. Pentru calcularea temperaturii de ionizare au fost folosite trei linii atomice şi una ionică ale calciului, linii ale căror date spectrale sunt prezentate în Tabelul 7.1.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

O sinteză a rezultatelor obținute este prezentată în Tabelul 7.2, cu precizarea că au fost investigate diferite zone din plasmă, aşa cum s-a prezentat şi în Fig.7.8.

Tabelul 7.2 - Temperaturi caracteristice şi densități de electroni.

Specie	T_{exc} [K]	T_{ion} [K]	T_{rot} [K]	n_e [10^{14}cm^{-3}]
Ar	2000 - 3500	2500 - 4500	-	2 - 6
Fe	3700 - 4700	-	-	-
Ca	-	4600 - 4700	-	2 - 6
OH	-	-	1900 - 2900	-

O primă concluzie care se poate formula analizând datele experimentale este aceea că plasma se află în apropierea echilibrului termodinamic local deoarece temperaturile obținute nu sunt egale dar au acelaşi ordin de mărime. O a doua concluzie este aceea că temperatura de excitare a elementului cu energie de excitare mai mică (Fe, 3-4 eV) este mai mare dcât aceea a elementului cu energie de excitare mai mare (Ar, 14-16eV). Acelaşi lucru se poate afirma şi despre temperatura de ionizare, care este mai mare pentru Ca (E_{ion} = 6,11 eV) decât pentru Ar (E_{ion} = 15,75 eV).

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. C. PECKEL-WIMEL, "*Introduction a la spectroscopie des plasmas*". Gordon and Breach, Paris - Londres - New-York 1967.
2. S.D.ANGHEL, E.DARVASI, T.FRENTIU, A.M.RUSU A.SIMON and E.A.CORDOS. "*Characteristic Temperatures and Electron Number Densities in an RF Capacitively Coupled Plasma*". Fresenius Journ.Anal.Chem. 355:250-251 (1996).
3. S.D.ANGHEL, E.A.CORDOS, T.FRENTIU, A.M.RUSU, A.SIMON and E.DARVASI, "*Some Fundamental Characteristics for a RF Capacitively Coupled Argon Plasma with Tip-Ring Electrode Geometry*". Studia Univ."Babes-Bolyai" Cluj, Physica, XLI, nr.1, 109-123 (1997).
4. A.MONSTASER and W.GOLIGHTLY, "Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry", VCH Publishers Inc., 1992.
5. I.IOVA, I.I.POPESCU şi E.I.TOADER, "Bazele Spectroscopiei Plasmei". Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987.
6. J.RICHTER, "Radiation of Hot Gases. Plasma Diagnostics". Ed. W.Lochte-Holtgreven, Amsterdam, 1968.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAPITOLUL VIII

APLICAŢII ALE PLASMELOR DE RADIOFRECVENŢĂ

8.1 Plasma cuplată capacitiv ca sursă spectrală

8.1.1 Principii generale

Substanţele din care se formează corpurile din natură sunt o combinaţie a celor 92 de elemente din Sistemul Periodic al Elementelor. Proprietăţile fizico-chimice ale fiecărei substanţe sunt determinate de combinaţia particulară a elementelor care le alcătuiesc. Dorinţa de a înţelege comportarea acestor substanţe în anumite situaţii date sau interacţiunea dintre diferitele forme ale materiei, au impus necesitatea cunoaşterii compoziţiei pe elemente a substanţelor în cauză. În ultimii 150 de ani s-au elaborat şi s-au aplicat o serie de metode de determinare a compoziţiei pe elemente a substanţelor de interes, incluzând metode spectroscopice, electrochimice, nucleare sau de raze X.

În acest subcapitol vom încerca să elucidăm legăturile dintre metodele spectroscopice de analiză şi plasma descărcării gazoase.

Metodele spectroscopice de analiză îşi propun ca prim scop determinarea compoziţiei unei probe date sau să elucideze detalii despre structura, mişcarea sau carateristicile intrinseci (temperatură, presiune, intensitatea câmpului magnetic) ale probei în cauză. În sensul cel mai restrâns al noţiunii, *spectroscopia* este ramura fizicii care studiază interacţiunea dintre lumină şi materie. Atunci când lumina întâlneşte materia pot avea loc o serie de fenomene: lumina poate fi emisă, reflectată, transmisă, împrăştiată sau absorbită. Aceste fenomene conţin informaţii caracteristice pentru proba dată.

Aplicaţiile moderne ale spectroscopiei au generalizat noţiunea de "lumină" pentru a cuprinde atât spectrul electromagnetic (γ, raze X, ultraviolet, vizibil, infraroşu, microunde şi unde radio) cât şi alte tipuri de energie decât cea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

electromagnetică (de natură mecanică, nucleară, etc.). Toate aceste forme diverse de radiaţie electromagnetică (sau lungimi de undă) îşi au propriile metode de măsură, impunând astfel o gamă largă şi variată de aparatură experimentală.

Astfel, în sensul cel mai larg al noţiunii, spectroscopia este ştiinţa care studiază modul în care o cantitate energie este distribuită în funcţie de o mărime fizică caracteristică. Izvorul acestei energii studiate se numeşte *sursă spectrală*. Proba analizată vine în contact cu această sursă spectrală, analiza putând avea ca prim scop fie *identificarea elementelor* prezente în probă (*analiză calitativă*), fie *determinarea concentraţiei* unuia sau mai multor elemente aflate în aceeaşi probă (*analiză cantitativă*). Evident, cele două procedee de investigare nu se exclud reciproc, împreună putând oferi o fişă completă a probei (elemente constituente şi concentraţiile lor).

Pentru ca investigarea să poată avea loc este necesară de "cuplarea" sursei spectrale cu o metodă de lucru bine determinată. Atunci când se realizează această asociere, apare un nou set de cerinţe care sunt legate de "compatibilitatea" combinaţiei respective. Rezultatul este dependent atât de caracteristicile sursei spectrale cu plasmă, cât şi de cele ale metodei spectroscopice alese. De foarte multe ori aceste caracteristici sunt cele care impun slăbiciunile sau punctele "tari" ale unei metode spectrochimice.

În particular sursa spectrală poate fi *plasma descărcării gazoase*. În funcţie de cantitatea de energie transferată plasmei ea va avea un anumit grad de ionizare şi o anumită temperatură. Plasmele folosite ca surse spectrale fac parte din categoria celor slab ionizate (cu un grad de ionizare de aproximativ 2 – 3 %), cu temperaturi medii (mii de K).

O proprietate importantă a plasmelor folosite ca surse spectrale este aceea că energia câmpului electromagnetic generator este transmisă mai întâi electronilor din plasmă, după care ea este transferată prin ciocniri celorlalte particule (atomi, molecule, radicali şi ioni). În cazul plasmelor întreţinute în medii gazoase la presiune atmosferică, drumul liber mediu al electronilor este mic faţă de cel din plasmele de joasă presiune. Din acest motiv numărul ciocnirilor per atom per secundă este suficient de mare pentru ca energia cinetică să fie uniform distribuită între electroni, atomi şi ioni. O astfel de plasmă care conţine atomi excitaţi, atomi ionizaţi şi ioni excitaţi, având energii cinetice considerabile, va fi o plasmă caldă. Este foarte important ca plasma folosită ca sursă spectrală să aibă o zonă foarte caldă (canal), care să asigure disocierea completă în atomi a probei analizate şi o

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

zonă mai rece pentru emisie, unde fondul spectral este mai scăzut (miez, coadă şi manta). Pentru ca o sursă de plasmă să fie considerată sursă spectrală ideală, ea trebuie să satisfacă o serie de cerinţe:

- Conversia cantitativă completă a probei în atomi, ioni, radicali sau molecule şi controlul separat al acestor procese
- Lipsa interferenţelor şi fond spectral scăzut
- Capacitatea de a tolera probe indiferent de starea de agregare
- Condiţii de plasmă reproductibile de la o probă la alta
- Stabilitate pe termen lung şi scurt
- Preţ de cost, operare şi întreţinere cât mai mic
- Mod de operare uşor, cu perspective pentru automatizare
- Cunoaşterea fizicii şi chimiei respectivului tip de plasmă

Principalul motiv pentru care se folosesc mai multe tipuri de plasme ca surse spectrale este acela că nici un tip de plasmă nu întruneşte toate caracteristicile enumerate mai sus. Prin urmare, fiecare tip de plasmă are anumite calităţi şi avantaje, dar în acelaşi timp şi lipsuri.

Pentru înţelegerea rolului în spectroscopie a acestor plasme, este importantă prezentarea pe scurt a principalelor etape ale procesului de extragere a elementelor din matricea probei. Dacă proba este lichidă, în clipa în care proba ajunge în plasmă, datorită temperaturilor relativ înalte, începe *procesul de desolvatare* (lichidul se evaporă, rămânând în urmă doar particule). Particulele rezultate în urma desolvatării sunt *vaporizate* şi apoi *disociate* sub formă de atomi liberi. La o temperatură dată se va stabili un echilibru între forma disociată (atomi, ioni şi radicali), respectiv nedisociată (moleculară) a elementelor prezente în plasmă. Rolul plasmei este de a asigura o energie suficientă proceselor de desolvatare, vaporizare şi disocire, respectiv de a menţine aceste condiţii un timp suficient de lung pentru ca analiza să se desfăşoare în condiţii optime (fondul spectral pe care se efectuează măsurătorile din timpul analizei este dat tocmai de plasmă). Evident, în cazul în care această energie nu este suficientă, procesele dorite nu mai pot avea loc, existând chiar pericolul stingerii plasmei.

În cazul în care se foloseşte o metodă care permite eliberarea directă a elementelor din matricea probei, acestea vor fi antrenate de un flux de gaz (de obicei identic cu cel de susţinere a descărcării) şi transportate spre plasmă, unde vor fi supuse proceselor mai sus amintite (cu excepţia desolvatării).

Proba trebuie să ajungă la sursa spectrală sub o formă bine determinată, astfel încât să fie îndeplinite toate cerinţele pentru obţinerea unor informaţii cât mai reale şi exacte despre ea.

O prezentare schematică a diferitelor modalităţi de introducere a probelor într-o sursă spectrală cu plasmă este prezentată în Fig.8.1.

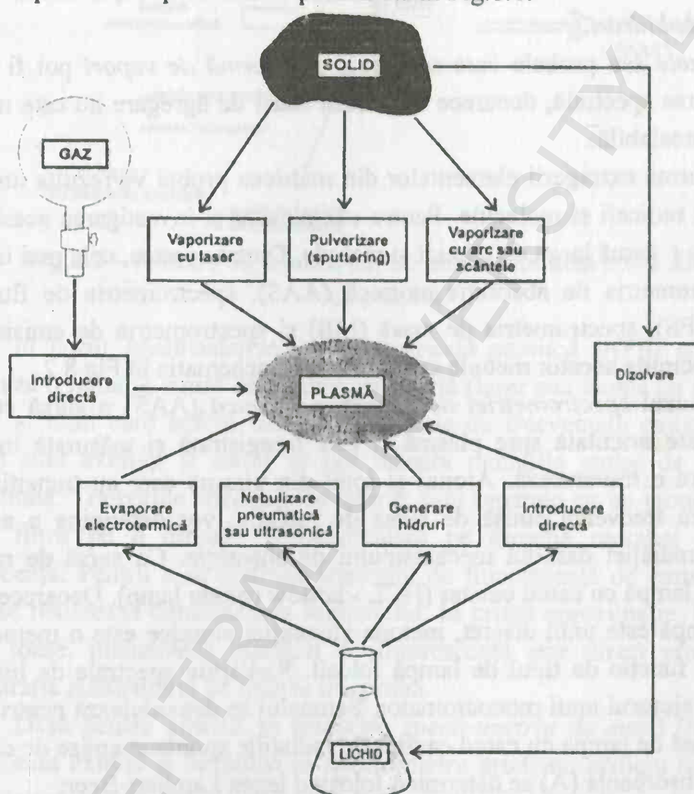


Fig.8.1 – Modalităţi de introducere a probelor în sursa spectrală cu plasmă.

Pentru *probele* aflate *în stare solidă* există două modalităţi de introducere în plasmă: dizolvarea într-un solvent potrivit (apă sau acid) şi aducerea lor în stare lichidă sau, în cazul în care geometria şi modul de operare a sursei spectrale o permit, eliberarea atomilor sau ionilor de interes direct din matricea probei. Acest proces se poate realiza prin *evaporare termică*, ca urmare a acţiunii unei plasmei (*arc*, *scânteie*, *descărcare globulară*, *plasmă cuplată capacitiv*) sau prin *vaporizarea locală cu* ajutorul unui *fascicul laser*. Materialul vaporizat prin aceste procedee este antrenat într-un flux de gaz şi transportat în sursa spectrală.

Lichidele trebuie introduse în sursa spectrală sub forma şi cu debitul care să nu influenţeze buna funcţionare a plasmei. De cele mai multe ori se alege varianta picăturilor extrem de fine, obţinute cu pulverizatoare pneumatice sau ultrasonice. Alte alternative pentru introducerea probelor aflate în stare lichidă sunt *vaporizarea electrotermică, introducerea directă* prin intermediul unor suporturi de grafit sau *generarea de hidruri*.

Gazele sau probele care se găsesc *sub formă de vapori* pot fi introduse direct în sursa spectrală, deoarece din cauza stării de agregare nu este necesară o atomizare prealabilă.

În urma extragerii elementelor din matricea probei va rezulta un "nor" de atomi, ioni, radicali şi molecule. Pentru examinarea şi investigarea acestui nor se poate utiliza o gamă largă de tehnici şi metode. Dintre acestea, cele mai importante sunt: spectrometria de absorbţie atomică (AAS), spectrometria de fluorescenţă atomică (AFS), spectrometria de masă (MS) şi spectrometria de emisie atomică (AES). Principiile acestor metode sunt prezentate schematic în Fig.8.2.

În cazul *spectrometriei de absorbţie atomică* (AAS) o sursă cu radiaţie modulată este orientată spre plasmă şi este înregistrată şi măsurată intensitatea radiaţiei care o traversează. Atomii şi ionii din plasmă care au tranziţii atomice rezonante cu frecvenţa emisă de sursa de radiaţie, vor determina o atenuare a intensităţii radiaţiei datorită mecanismului de absorbţie. Ca sursă de radiaţie se utilizează o lampă cu catod cavitar (HCL - hollow catode lamp). Deoarece spectrul emis de lampă este unul discret, metoda absorbţiei atomice este o metodă mono-element, în funcţie de tipul de lampă folosit. Radiaţiile spectrale de interes sunt separate cu ajutorul unui monocromator. Semnalul se demodulează pentru a separa radiaţia emisă de lampa cu catod cavitar de radiaţiile spontane emise de către sursa spectrală. Absorbanţa (A) se determină folosind legea Lambert-Beer:

$$\ln\left(\frac{I_o}{I}\right) = A = ab \cdot c \tag{8.1}$$

unde: I_o şi I reprezintă intensitatea radiaţiilor incidentă respectiv transmisă; A - absorbanţa; c - concentraţia absorbantului; a - un coeficient de absorbţie; b - lungimea drumului străbătut prin absorbant.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

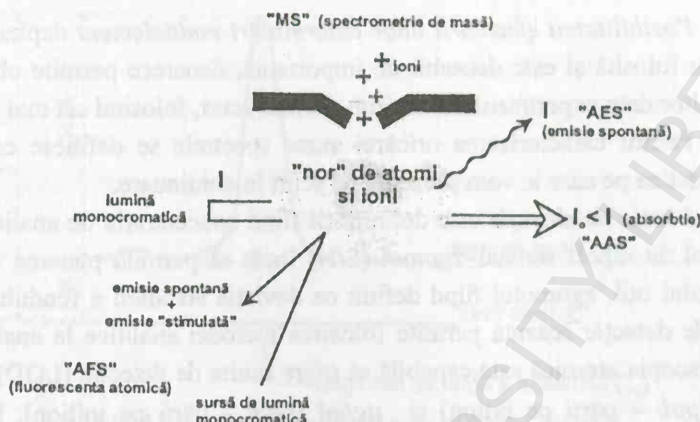


Fig.8.2 – Metode de analiză pentru atomii introduşi într-o sursă spectrală cu plasmă.

În cazul *spectrometriei de fluorescenţă atomică* (AFS) spre plasmă se orientează o radiaţie emisă de o sursă modulată (laser sau lampă cu catod cavitar). Atomii şi ionii care suferă tranziţii rezonante cu frecvenţele emise de sursa de radiaţie sunt excitaţi şi astfel se pot măsura radiaţiile emise de către speciile fotoexcitate. Tranziţiile spectrale de interes sunt separate cu un monocromator sau cu un filtru pe o direcţie perpendiculară pe direcţia radiaţiei care produce fluorescenţa. Pentru a se distinge semnalul de fluorescenţă de emisia spontană a sursei se realizează demodularea semnalului. În primă aproximaţie, la concentraţii relativ joase, intensitatea radiaţiei de fluorescenţă este direct proporţională cu concentraţia elementului de interes din probă.

Dacă pentru analiză se foloseşte *spectrometria de masă* (MS), ionii din plasmă sunt extraşi şi introduşi în spectrometru printr-un orificiu special destinat acestui scop numit *skimmer*, urmând ca analiza probei, respectiv identificarea elementelor să se facă în funcţie de raportul masă sarcină.

Spectrometria de emisie atomică (AES) este cea mai folosită metodă în efectuarea analizelor spectrochimice. Această metodă are la bază principiul conform căruia atomii şi ionii unui element dat, atunci când sunt excitaţi prin mijloace termice sau nontermice, vor emite în urma proceselor de relaxare un spectru de linii, caracteristic elementului excitat în plasmă. De obicei pentru analiză sunt alese liniile de emisie cele mai intense şi cu cel mai mare raport semnal-zgomot sau cele care prezintă cele mai puţine interferenţe spectrale.

BCU UNIVERSITY LIBRARY

Posibilitatea efectuării unor determinări multielement depinde de tehnica de lucru folosită şi este deosebit de importantă, deoarece permite obţinerea a cât mai multor date experimentale, în timp cât mai scurt, folosind cât mai puţină probă.

Pentru caracterizarea oricărei surse spectrale se definesc câteva mărimi caracteristice pe care le vom prezenta pe scurt în continuare.

Limita de detecţie este definită ca fiind concentraţia de analit care asigură un astfel de raport semnal–zgomot (S/N) încât să permită punerea în evidenţă a semnalului util, zgomotul fiind definit ca deviaţia standard a fondului spectral. O limită de detecţie scăzută permite folosirea metodei analitice la analiza de urme. Spectroscopia atomică este capabilă să ofere limite de detecţie (LOD) în domeniul *ng/ml* (*ppb* – părţi pe bilion) şi *µg/ml* (*ppm* – părţi pe milion), în funcţie de element şi/sau metodă.

Selectivitatea depinde de calitatea sistemului de analiză şi este o măsură a abilităţii metodei de a detecta prezenţa unui element dat dintr-un amestec de elemente. Ea este vaforizată de lipsa interferenţelor spectrale

Acurateţea şi *precizia* sunt determinate de stabilitatea sursei şi sunt o măsură a încrederii pe care o poate avea analistul în metoda analitică de măsură.

Gama dinamică, definită ca intervalul de concentraţii ale unui element pentru care se poate stabili o relaţie liniară între intensitatea de emisie şi concentraţie, oferă posibilitatea determinării elementelor pentru un interval mare de concentraţii, fără a avea nevoie de diluări. Ea este determinată de proprietăţile fizice ale sursei spectrale şi de gama dinamică intrinsecă a sistemului de detecţie.

Posibilitatea adaptării sistemului de analiză la probe aflate în diferite stări de agregare este o consecinţă a principiilor de operare şi a geometriei sursei.

Pentru a putea înţelege mai bine aceste proprietăţi să analizăm cu atenţie caracteristicile semnalului de emisie prezentat în Fig.8.3, unde: λ_a este lungimea de undă analitică (caracteristică elementului dat); x_{a+b} – intensitatea semnalului brut (total); x_b - intensitatea semnalului "blank" (fără elementul emiţător – background sau fond spectral). Astfel, intensitatea semnalului net ($x_a = x_{a+b} - x_b$) reprezintă intensitatea relativă I a radiaţiei emise de un element cu concentraţia c_a, la lungimea de undă λ_a. "Zeroul electric" reprezintă intensitatea semnalului înregistrat în absenţa radiaţiei emise de plasmă. El se mai numeşte şi semnal de întuneric.

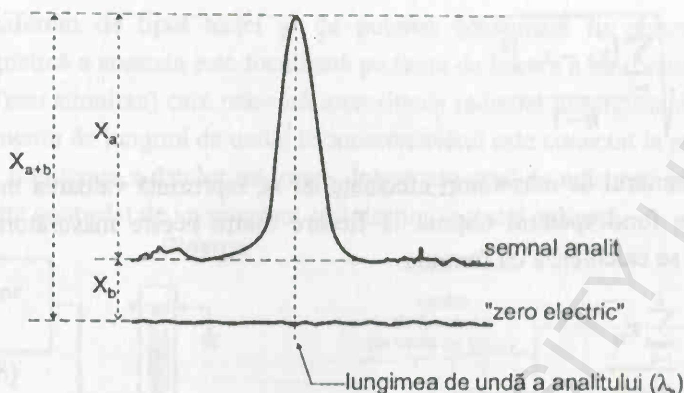


Fig.8.3 – Caracteristicile semnalului de emisie.

Raportul semnal fond (*SBR* = signal to background ratio) se defineşte ca fiind raportul dintre intensitatea semnalului net (x_a) şi intensitatea semnalului de fond (x_b):

$$SBR = \frac{x_a}{x_b} \tag{8.2}$$

Deviaţia relativă standard a fondului (*RSDB* = relative standard deviation of the background), care este rezultatul cumulării unor zgomote, se exprimă cu ajutorul relaţiei:

$$RSDB = \sqrt{\alpha_b^2 + \frac{\beta}{x_b} + \frac{\gamma}{x_b^2}} \tag{8.3}$$

unde: α_b, β şi γ reprezintă zgomotul datorat fluctuaţiilor, zgomotul de alice şi respectiv zgomotul detectorului.

Limita de detecţie în semnal se defineşte ca fiind semnalul net care este de *k* ori mai mare decât deviaţia standard a fondului (σ_B), *k* fiind un număr întreg. Această definiţie justifică afirmaţia conform căreia performanţele analitice ale unei surse spectrale sunt limitate de zgomotele de fond.

Deviaţia standard a fondului σ_B este:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\overline{x}_b - x_{bi}\right)^2}{n-1}} \qquad (8.4)$$

unde n este numărul de măsurători efectuate iar x_{bi} reprezintă valoarea intensităţii semnalului de fond spectral obţinut la fiecare dintre aceste măsurători. Media acestor valori se calculează cu formula:

$$\overline{x}_b = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_{bi}}{n-1} \qquad (8.5)$$

Astfel, deviaţia relativă standard a fondului se poate calcula cu formula:

$$RSDB = \frac{\sigma_B}{\overline{x}_b} \qquad (8.6)$$

Conversia limitei de detecţie în semnal la *limită de detecţie în concentraţie* (*LOD* - limit of detection) necesită o calibrare.

$$LOD = k \cdot \sigma_B \cdot \frac{c_a}{x_a} = 0{,}01 \cdot k \cdot RSDB \cdot \frac{c_a}{SBR} \qquad (8.7)$$

Constanta k poate lua valorile 2; 3; $2\sqrt{2}$ sau $3\sqrt{2}$. Cel mai des se foloseşte valoarea $k = 3$, iar metoda de lucru se numeşte *criteriul 3σ* (Boumans).

Curba de calibrare este reprezentarea grafică a intensităţii semnalului net în funcţie de concentraţie, $x_a = f(c_a)$.

8.1.2 Instrumentaţia folosită în evaluarea surselor spectrale cu plasmă

Cea mai mare parte a surselor spectrale cu plasmă sunt folosite pentru analiza elementară calitativă şi cantitativă prin metodele spectrometriei de emisie atomică. Pentru studiul unor tipuri de plasmă cuplată capacitiv la presiune atmosferică folosite ca surse spectrale, în cele mai dese situaţii se recurge la o instrumentaţie complexă, prezentată schematic în Fig.8.4.

Plasma este generată cu diferite tipuri de torţe (prezentate în Capitolul V), având geometrii variate ale electrozilor între care este aplicată tensiunea de radiofrecvenţă. Aceasta este furnizată de generatoare de diverse puteri, generatoare prezentate în Capitolul IV.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indiferent de tipul torţei şi de puterea consumată în plasmă, radiaţia electromagnetică a acesteia este focalizată pe fanta de intrare a unui monocromator (secvenţial sau simultan) care măsoară intensitatea radiaţiei luminoase emise pe un anumit domeniu de lungimi de undă. Monocromatorul este conectat la un sistem de achiziţie şi prelucrare a datelor măsurate. Întreg procesul de măsurare şi prelucrare a datelor este controlat de un program soft destinat acestei aplicaţii.

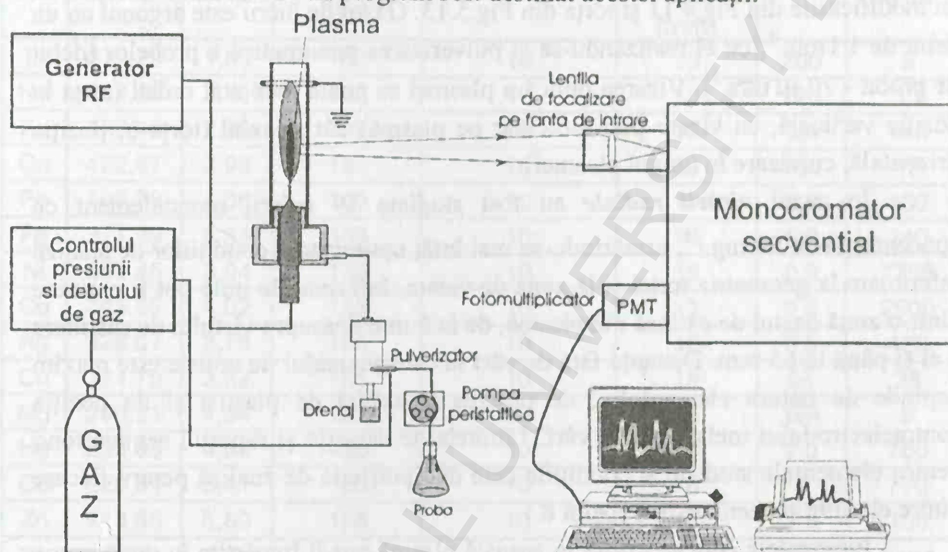


Fig.8.4 – Instrumentaţia folosită pentru studiul plasmei prin metodele spectrometriei de emisie atomică.

Gazul "materie primă" pentru generarea plasmei este introdus în torţă printr-un sistem de regulatoare de presiune şi debit, care asigură valori precise şi reproductibile pentru aceste mărimi.

Dacă probele care urmează să fie analizate sunt sub formă lichidă, atunci ele sunt introduse în plasmă prin pulverizare pneumatică sau ultrasonică. După pulverizare, proba trece printr-o cameră de separare a picăturilor, astfel încât în plasmă vor ajuge doar micropicături de lichid, cu dimensiuni aproximativ uniforme. Pentru ca debitul de probă care intră în plasmă să fie constant şi reproductibil, lichidul este preluat din recipientul în care se află de o pompă peristaltică cu role. Prezenţa ei face ca debitul de gaz necesar pulverizării pneumatice să fie mai mic decât fără ea.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.1.3 Analiza probelor lichide

Ca surse spectrale pentru analiza calitativă şi cantitativă a probelor lichide au fost testate plasmele de medie şi de mică putere (135 - 275 W şi respectiv 40 - 80 W).

Plasma de medie putere poate fi generată cu oscilatorul prezentat în Fig.4.7 cu modificările din Fig.4.11 şi torța din Fig.5.13. Gazul de lucru este argonul cu un debit de 1 $l \cdot min^{-1}$, cu el realizându-se şi pulverizarea pneumatică a probelor (debit de probă - 70 $\mu l \cdot min^{-1}$). Vizarea optică a plasmei se poate face atât radial (torța în poziție verticală, cu vizare perpendicular pe plasmă) cât şi axial (torța în poziție orizontală, cu vizare în lungul plasmei).

În cazul ***vizării radiale*** au fost studiate 19 soluții monoelement cu concentrația de 50 $mg \cdot l^{-1}$, urmărindu-se mai întâi optimizarea condițiilor de analiză referitoare la geometria torței şi la zona de vizare. Informațiile utile pot fi obținute dintr-o zonă destul de extinsă din plasmă, de la 5 mm deasupra vîrfului de susținere a ei şi până la 65 mm. Distanța față de vârf la care semnalul de emisie este maxim depinde de natura elementului, de puterea absorbită de plasmă şi de poziția contraelectrodului inelar față de vârf. Limitele de detecție şi raportul semnal/fond pentru elementele studiate şi condițiile cele mai potrivite de analiză pentru fiecare dintre ele sunt prezentate în Tabelul 8.1.

Elementele care se excită în această plasmă pot fi împărțite în două grupe în funcție de înălțimea de vizare optimă (h) şi de poziția contraelectrodului inelar (H). În prima grupă sunt 14 elemente pentru care limitele de detecție cele mai bune se obțin pentru o poziție coborâtă a contraelectrodului (H = 10 mm) şi vizarea optică deasupra lui. Zona de vizare este în apropierea contraelectrodului (h = 13 - 15 mm) pentru elementele cu energia de excitare mai mică de 4,4 eV şi mai departe de el (h = 18 - 20 mm) pentru elementele cu energia de excitare mai mare de 4,4 eV (Zn, Cd, Hg şi Pb). Pentru următoarea grupă de 5 elemente cel mai bun raport semnal/fond se obține pentru o poziție mai ridicată a contraelectrodului (H între 20 şi 40 mm) şi vizarea optică sub el (h = 9 - 13 mm). Cele mai bune limite de detecție le au elementele alcaline şi alcalino-pământoase (Na, Li, Ca, Mg).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 8.1 - Limite de detecţie şi raport semnal/fond pentru elementele excitate în plasma de Ar cuplată capacitiv de medie putere.

	λ [nm]	E_{exc} [eV]	Parametrii torţei			SBR	LOD [$\mu g ml^{-1}$]
			Puterea în plasmă [W]	Distanţa inel-electrod [mm]	Înălţimea de vizare [mm]		
Li	670,79	1,85	185	10	13	200	9
Na	588,99	2,11	185	10	13	120	13
Eu	459,40	2,70	185	10	13	3,4	440
Ca	422,67	2,93	185	10	20	100	15
Pb	405,78	4,38	185	10	18	2,2	450
Fe	371,99	3,33	135	10	15	5,2	240
Ni	352,45	3,54	135	10	15	0,9	1700
Co	345,35	4,02	135	10	13	0,6	2500
Ag	328,07	3,78	185	10	15	3,5	430
Cu	324,75	3,82	185	10	18	54	28
Mg	285,21	4,34	185	10	15	164	9
Hg	253,65	4,88	185	10	18	2,0	750
Cd	228,81	5,41	185	10	18	2	770
Zn	213,85	5,80	185	10	18	1,5	700
Ba	493,41	2,51	135	40	11	0,26	5700
V	437,92	3,13	185	20	9	2,4	620
Cr	425,43	2,91	185	25	13	12,5	120
Mn	403,08	3,08	185	25	17	2,0	750
Mo	386,41	3,20	185	25	13	2,9	520

În cazul *vizării axiale* trebuie să se ţină seama de două procese care o deosebesc de vizarea radială: (a) radiaţia focalizată pe fanta de intrare a monocromatorului este colectată de la un număr mai mare de atomi excitaţi decât în cazul vizării radiale; (b) în drumul său prin plasmă, o parte din radiaţia emisă poate fi absorbită de atomii elementului emitent aflaţi în stare fundamentală (autoabsorbţia). Numărul atomilor aflaţi în stare fundamentală creşte pe măsură ce ne apropiem de coada plasmei. Cele două procese au efecte complementare asupra raportului semnal/fond şi deci asupra limitelor de detecţie

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Limitele de detecţie care se pot obţine prin vizarea axială a plasmei cu puterea de 135 W sunt prezentate în Tabelul 8.2, comparativ cu limitele de detecţie în cazul vizării radiale la o putere în plasmă de 185 W.

Tabelul 8.2 - Comparaţie între limitele de detecţie în CCP (135 W) cu vizarea axială şi CCP (185 W) cu vizare radială.

	CCP cu vizare axială 135W		*CCP cu vizare radială 185W*
	SBR	**LOD [ng·ml^{-1}]**	**LOD [ng·ml^{-1}]**
Na	172	9	13
Ca	200	8	15
Hg	5,4	280	750
Cd	6,6	230	770
Zn	6,7	240	700
Ba	0,6	2500	5700
Ni	1,1	1400	1700
Co	1,6	940	2500
Ag	9	170	430
Eu	0,5	600	440
Pb	2,2	680	450
Mn	1,5	1000	750
Li	20	75	9
Fe	2,1	720	240
Mg	26	58	9
V	0,9	1700	620
Cr	2,2	680	120

Elementele studiate pot fi împărţite în trei grupe: (1) elemente cu limite de detecţie mai mici decât în cazul vizării radiale, pentru care zona optimă de excitare este mai apropiată de coada plasmei şi procesul (a) este dominant; (2) elemente cu limite de detecţie mai mari decât în cazul vizării radiale, pentru care zona optimă de excitare este mai apropiată de vârful de susţinere a plasmei şi pentru care autoabsorbţia joacă un rol important; (3) elemente cu limite de detecţie

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

comparabile în cazul celor două vizări, pentru care efectele contrare ale proceselor (a) şi (b) se compensează reciproc.

Concluzionând acest studiu comparativ, se poate afirma că cel puţin pentru 9 dintre elemntele care se excită în plasma de argon cuplată capacitiv de putere medie, pentru analize calitative şi cantitative se recomandă colectarea radiaţiei luminoase prin vizarea axială a plasmei.

O îmbunătăţire a performanţelor analitice ale plasmei de argon de putere medie poate fi obţinută prin folosirea torţei cu electrod tubular (Fig.5.26), cu unul sau doi contraelectrozi inelari care au roluri diferite. Electrodul inferior influenţează uniformitatea şi densitatea liniilor de câmp electric în partea inferioară a plasmei. Electrodul superior concentrează liniile de câmp electric în centrul plasmei şi îmbunătăţeşte randamentul de transfer a puterii de la câmpul RF către plasmă, mărind probabilitatea de excitare a atomilor şi ionilor. În prezenţa contraelectrodului superior miezul mai cald al plasmei devine mai scurt şi mai strălucitor (Fig.8.5), ceea ce poate fi semnul unei densităţi mai mare de putere în această zonă a plasmei, zonă în care au loc principalele procese de excitare atomică şi ionică.

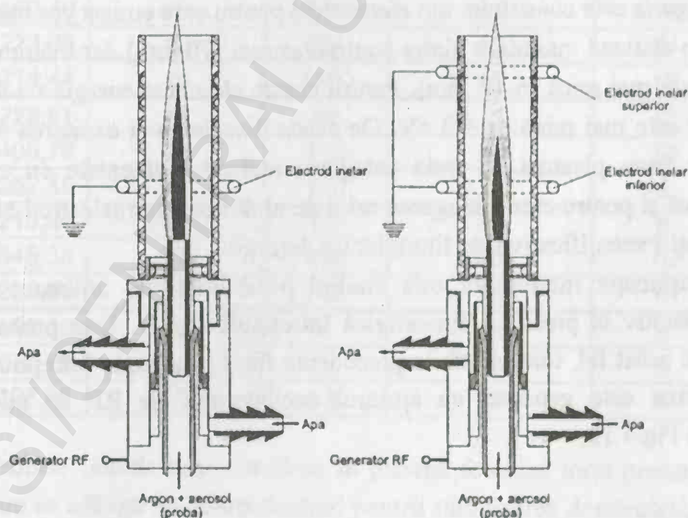


Fig.8.5 - Aspectul plasmei în torţa cu electrod tubular şi contraelectrozi inelari: a) un contraelectrod; b) doi contraelectrozi.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Condiţiile optime de lucru stabilite experimental sunt: putere RF – 275 W, debit de argon – 0,4 l·min^{-1}, distanţa dintre electrodul inferior şi electrodul tubular – 5 mm.

Pe lângă îmbunătăţirea considerabilă a limitelor de detecţie şi creşterea numărului de elemente detectabile, această torţă are şi avantajul excitării ionilor unor elemente. Astfel, în Tabelul 8.3 sunt prezentate comparativ limitele de detecţie obţinute cu cele două configuraţii de contraelectrozi şi condiţiile în care au fost obţinute (înălţim ea de vizare măsurată de la baza plasmei şi distanţa dintre contrelectrozi). Cu (I) au fost marcaţi atomii iar cu (II) ionii ale căror emisii pot fi puse în evidenţă.

Ca o primă constatare se poate afirma că se adevereşte previziunea conform căreia adăugarea unui al doilea electrod are drept consecinţă îmbunătăţirea limitelor de detecţie.

Elementele studiate pot fi grupate în trei categorii. O primă categorie include elementele pentru care electrodul superior este relativ apropiat de cel inferior (60 mm) şi înălţimea optimă de vizare este relativ mare (12-20 mm). Toate elementele ale căror linii ionice au fost detectate fac parte din această categorie. O a doua categorie este constituită din elementele pentru care emisia cea mai bună are loc pentru o distanţă mai mare dintre contraelectrozi (70 mm) dar înălţimea optimă de vizare este mai mică (6-12 mm). Pentru aceste elemente energia de disociere a oxizilor lor este mai mică de 4,3 eV. De aceea disocierea şi excitarea au loc mai aproape de baza plasmei. A treia categorie include elementele cu energie de excitare mică şi pentru care adăugarea celui de al doilea contraelectrod nu conduce la îmbunătăţiri semnificative ale limitelor de detecţie.

O aplicaţie interesantă este studiul posibilităţii de utilizare a plasmei cuplate capacitiv la presiune atmosferică întreţinută în aer. Este probabil prima încercare de acest fel, toate testările precedente fiind pe plasme întreţinute în gaze inerte. Plasma este generată cu ajutorul oscilatorului de RF de mică putere prezentat în Fig.4.13.

Tabelul 8.3 – Limitele de detecţie şi condiţiile de obţinere a lor în CCP de argon de putere medie folosind torţa cu electrod tubular.

	λ [nm]	Torţa cu				
		Un contraelectrod		Doi contraelectrozi		
		Înălţime de vizare [mm]	LOD [ng·ml^{-1}]	Distanţa între contaelectrozi	Înălţime de vizare	LOD [ng·ml^{-1}]
Ca(I)	422,67	24	9	60	14	3
Ca(II)	393,36	25	32	60	16	5
Mg(I)	285,21	20	6	60	12	3
Mg(II)	279,55	22	35	60	14	9
Cu(I)	324,74	18	25	60	14	16
Ba(I)	493,41	28	1900	60	20	40
Cr(I)	425,43	24	100	60	18	50
Al(I)	396,15	26	290	60	16	70
Mn(I)	403,08	18	125	60	12	75
Mn(II)	257,61	20	155	60	16	90
Yb(I)	346,44	26	1000	60	20	100
Fe(I)	371,99	14	200	60	10	105
Eu(I)	459,40	28	300	60	16	60
Bi(I)	223,06	18	800	60	14	400
Cd(II)	214,44	24	1100	60	18	400
Cd(I)	228,81	16	65	70	12	40
Pb(I)	405,78	14	110	70	10	80
Ni(I)	352,45	18	170	70	8	120
Zn(I)	213,85	12	60	70	6	40
Co(I)	345,35	16	390	70	10	210
Hg(I)	253,65	12	750	70	6	500
Na(I)	588,99	10	4	80	6	3
Li(I)	670,79	10	5	80	6	4
Ag(I)	328,07	18	13	80	12	50

Probele lichide sunt introduse în plasmă folosind torţa prezentată în Fig. 5.24 la care se adaugă un contraelectrod pentru stabilizarea descărcării, astfel încât geometria finală a electrozilor este cea prezentată în Fig.8.6.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

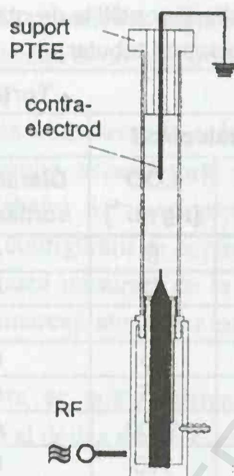


Fig.8.6 – Torța pentru CCP cu aer.

Într-o fază preliminară a fost măsurată temperatura rotaţională folosind ca specie termometrică radicalul OH (ramura R2, tranziția (0,0)). Plasma a fost generată la o putere de 40 W şi un debit de aer de 0.7 l/min, în două condiţii diferite: în absenţa apei distilate (vapori de apă existând în aerul cu care este generată plasma) şi în prezenţa ei, introdusă fiind prin pulverizare pneumatică. Spectrele de rotaţie corespunzătoare celor doua situaţii sunt prezentate în Fig.8.7 şi Fig.8.8.

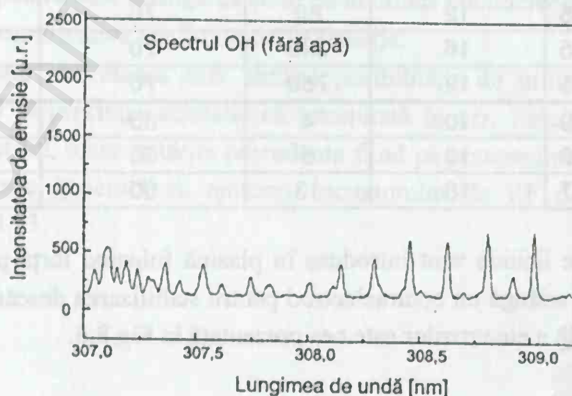


Fig.8.7 – Spectrul de rotaţie al radicalului OH al plasmei de aer fără apă distilată.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

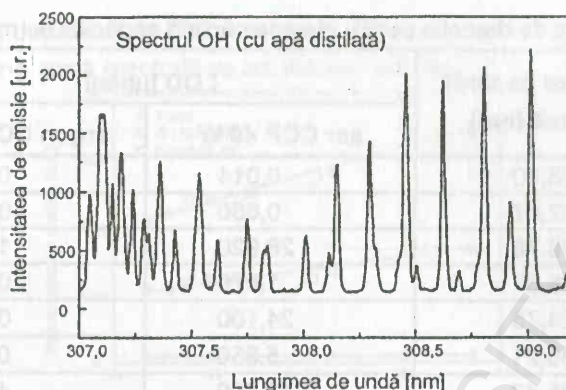


Fig.8.8 – Spectrul de rotație al radicalului OH al plasmei de aer cu apă distilată pulverizată pneumatic.

Temperaturile rotaționale obținute în cele două situații sunt de 2240 K, respectiv 2210 K. Aceasta confirmă faptul că apa acționează ca un agent de răcire al plasmei, dar acest lucru nu poate fi evitat pentru că ea face parte din soluția care conține elementele care trebuie analizate.

Folosind soluții etalon monoelement cu concentrația de 50 μg/ml, s-a constatat că în această plasmă se excită, astfel încât să poată fi detectate, un număr de 11 elemente. Vizarea optică trebuie făcută la o înălțime de 10 mm deasupra vârfului de susținere a plasmei. Limitele de detecție care se pot obține sunt prezentate în Tabelul 8.4 comparativ cu cele obținute într-o plasmă de argon cu aceeași putere.

Pentru unele elemente (Na, Li) limitele de detecție sunt comparabile sau chiar mai mici decât cele obținute cu plasma de argon, iar pentru Ba limita de detecție este aproximativ două ori mai bună, ceea ce confirmă teoria conform căreia elementele refractare pot fi analizate mai bine în plasma obținută din gaze moleculare.

Gama dinamică a acestei surse spectrale este de aproximativ trei ordine de mărime, după cum se poate observa și din graficul din Fig.8.9 în care este reprezentată dependența de concentrație a intensității relative a liniei de emisie a argintului la lungimea de undă de 328,07 nm.

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 8.4 - Limite de detecţie pentru plasma cuplată capacitiv de mică putere.

	Lungimea de undă analitică [nm]	LOD [µg/ml]	
		aer CCP 40 W	argon CCP 40 W
Na	588,90	0,014	0,107
Ca	422,67	0,650	0,170
Pb	405,78	28,920	1,400
Ag	328,07	1,670	0,114
Cu	324,75	24,100	0,166
Mg	285,21	5,850	0,100
Cr	425,43	42,400	4,200
Mn	403,08	1,310	0,520
Ba	493,41	66,100	142,000
Sr	460,70	1,310	0,078
Li	670,79	0,063	0,130

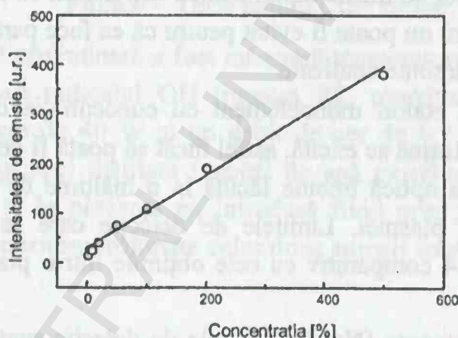


Fig.8.9 – Gama dinamică pentru Ag în CCP de aer.

Una dintre problemele delicate ale surselor spectrale o reprezintă fenomenul de autoabsorbţie, adică de absorbţie chiar de către plasmă a radiaţiei emise de ea. În practică acest fenomen este apreciat cantitativ măsurându-se raportul intensităţilor liniilor dubletului sodiului (*DI/DII*). Se acceptă că dacă valoarea acestui raport este 2, atunci fenomenul de autoabsorbţie este absent şi cu cât el este mai mic decât 2, cu atât fenomenul de autoabsorbţie este mai pronunţat. În Fig.8.10 sunt prezentate dependenţele de putere ale intensităţilor relative ale liniilor dubletului sodiului, precum şi a fondului spectral. Deoarece raportul *DI/DII* este cuprins între 1,9 şi 2, se poate afirma că autoabsorbţia este mică în această

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

plasmă pe întreg domeniul de puteri acoperit. Pentru comparaţie, coeficientul de autoabsorbţie într-o sursă spectrală cu arc electric este de 1,7.

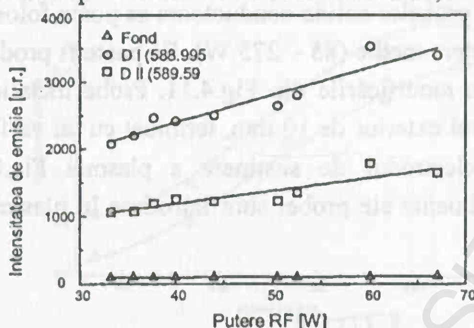


Fig.8.10 – Dependenţa de puterea RF a fondului de emisie şi a intensităţilor relative ale dubletului sodiului.

Plasma de aer cuplată capacitiv poate fi o sursă spectrală credibilă şi pentru probele lichide reale. Pentru susţinerea acestei afirmaţii, în Fig.8.11 şi 8.12 sunt prezentate liniile de emisie ale sodiului şi calciului din apa potabilă.

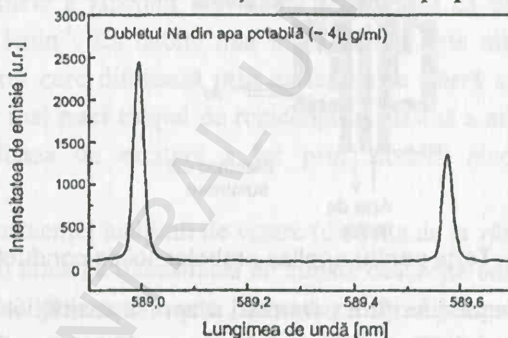


Fig.8.11 - Liniile dubletului sodiului din apa potabilă.

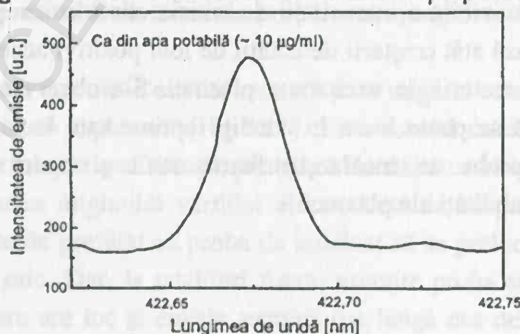


Fig.8.12 – Linia calciului din apa potabilă.

8.1.4 Analiza probelor solide

Pentru analiza probelor solide conductoare se poate folosi plasma de argon cuplată capacitiv de putere medie (85 – 275 W). Ea poate fi produsă cu generatorul prezentat în Fig.4.7 cu modificările din Fig.4.11. Proba metalică, de forma unui cilindru gol cu diametrul exterior de 10 mm, terminat cu un vârf conic (cu unghiul θ), este plasată pe electrodul de susținere a plasmei Fig.8.13. Atomii sau microparticulele constituente ale probei sunt introduse în plasmă prin procesul de pulverizare catodică.

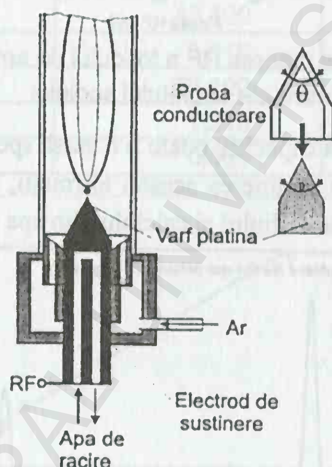


Fig.8.13 – Torța pentru analiza probelor solide conductoare.

Studiul influenței diferiților parametri asupra intensităților de emisie a unor elemente în vederea stabilirii condițiilor optime de analiză, a fost făcut pe probe din alamă. Creșterea previzibilă a intensității de emisie odată cu creșterea puterii RF (Fig.8.14) se datorează atât creșterii densității de ioni pozitivi accelerați spre probă cât și creșterii temperaturii de excitare a plasmei. S-a observat însă că puterea maximă la care încă se poate lucra în condiții optime este în jur de 140 W. La puteri mai mari, proba se încălzește foarte mult și apare emisia termică provocatoare de instabilități ale plasmei.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

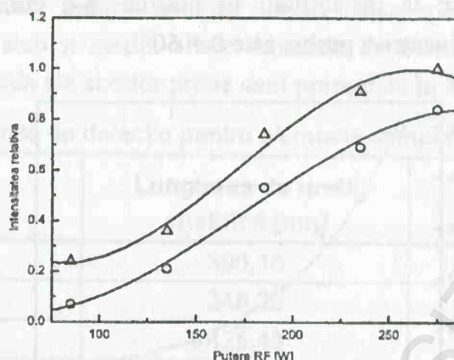


Fig.8.14 – Dependenţa de puterea RF a intensităţii de emisie pentru Zn - o, la 213,861 nm şi Pb - Δ, la 405,783 nm. Debit Ar – 0,62 l·min^{-1}, θ = 90°.

Debitul de argon influenţează atât energia absorbită de plasmă cât şi timpul de rezidenţă a atomilor de probă în aceasta. Studiind efectul acestuia asupra intensităţii de emisie a zincului din alamă s-a stabilit că debitul optim este de aproximativ 0,6 l·min^{-1}. La debite mai mici plasma este mică în volum şi este afectată şi de aerul care difuzează prin extremitatea liberă a tubului de cuarţ, în timp ce la debite mai mari timpul de rezidenţă în plasmă a atomilor de probă este mic şi probabilitatea de excitare a lor prin ciocniri electron-atom descreşte considerabil.

Studiul influenţei înălţimii de vizare (distanţa de la vârful conic la zona din plasmă observată) arată că intensitatea de emisie descreşte odată creşterea acesteia (Fig.8.15). Această descreştere este datorată pe de o parte scăderii temperaturii miezului plasmei pe măsură ce ne îndepărtăm de vărful de susţinere a ei şi, pe de alta, micşorării numărului de atomi de probă care ajung în zonele mai îndepărtate ale plasmei.

Intensitatea de emisie este influenţată şi de unghiul conului probei care este şi vârful de susţinere a plasmei (Fig.8.16). Este normal ca ea să fie cu atât mai intensă cu cât vârful este mai ascuţit, pentru că intensitatea câmpului electric creşte odată cu micşorarea unghiului vârfului electrodului de susţinere a plasmei. S-ar părea deci că este de preferat ca proba de analizat să se prelucreze cu un unghi al conului cât mai mic. Dar, la unghiuri foarte ascuţite proba se încălzeşte până la temperaturi la care are loc şi emisia termică (pe lângă cea de câmp), emisie care

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este haotică şi conduce la instabilităţi în plasmă. S-a constatat că cel mai convenabil unghi de prelucrare a probei este $\theta = 60°$.

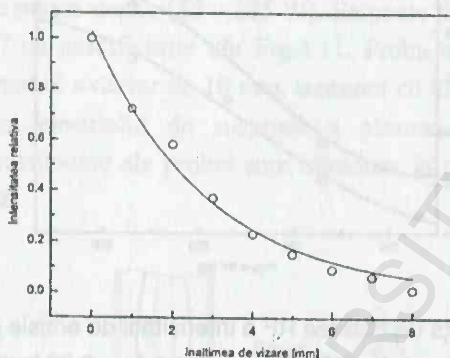


Fig.8.15 - Intensitatea de emisie a Zn la 213,861 nm în funcţie de înălţimea de vizare. Puterea în plasmă – 135 W, debit Ar – 0.62 l·min^{-1}, $\theta = 90°$.

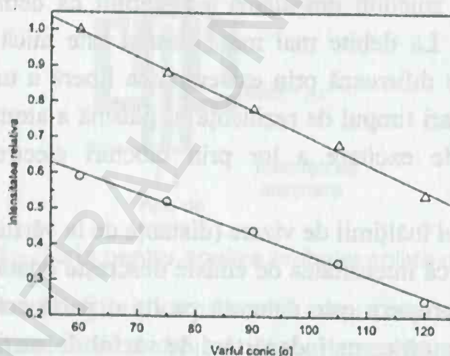


Fig.8.16 – Dependenţa de unghiul de prelucrare a probei a intensităţii de emisie pentru Pb - ○ din alamă, la 213,861 nm şi Mn - Δ din oţel, la 405,783 nm. Debit Ar – 0,62 l·min^{-1}, putere – 135 W.

Având în vedere rezultatele studiilor amintite mai sus, s-au stabilit condiţiile optime de lucru pentru analize pe probe reale: debit Ar - 0,62 l·min^{-1}, putere RF - 135 W, unghiul vârfului conului probei, $\theta = 90°$, vizare - în apropierea vârfului probei.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ca probe reale pentru testarea acestei surse spectrale au fos folosite etaloane de oţeluri slab şi mediu aliate. Limitele de detecţie pentru o parte din elementele constituente ale acestor probe sunt prezentate în Tabelul 8.5.

Tabelul 8.5 - Limite de detecţie pentru elemente componente ale oţelurilor.

	Lungimea de undă analitică [nm]	LOD [%]
Al	396,15	0,003
Co	345,35	0,001
Cr	425,43	0,008
Cu	324,75	0,006
Mn	403,07	0,048
Mo	386,41	0,012
Ni	352,45	0,031
V	437,92	0,001

Analizele cantitative efectuate pe etaloane au furnizat rezultate concordante cu valorile de concentraţii elementare certificate.

Pentru analiza directă a probelor solide neconductoare plasma poate generată cu ajutorul oscilatorului de RF de mică putere prezentat în Fig.4.14 şi se foloseşte torţa prezentată în Fig. 5.25, gazul de lucru fiind argonul. Particule din probele solide neconductoare pot ajunge în plasmă printr-un proces asemănător pulverizării catodice în plasmele de curent continuu, proces care este favorizat de faptul că plasma este parte intrinsecă a circuitului rezonant a oscilatorului din Fig.4.14, după cum se vede şi în detaliul din Fig.8.17.

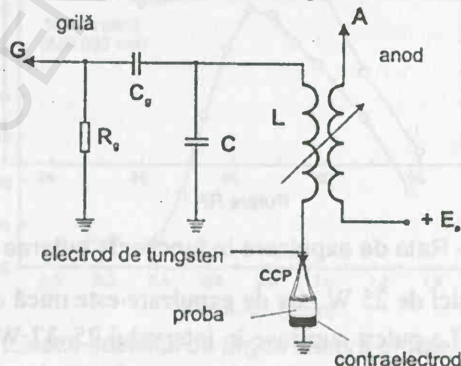


Fig.8.17 - Plasma este parte intrinsecă a circuitului rezonant al oscilatorului RF.

După cuplarea tensiunii continue de alimentare, circuitul de polarizare automată a grilei de comandă ($R_g C_g$) produce pe aceasta un potențial negativ de aproximativ 150-200 V, în funcție de tensiunea anodică. Peste acest potențial negativ constant se suprapune potențialul sinusoidal de radiofrecvență cu o amplitudine cu 15-20% mai mare decât potențialul continuu. Deoarece circuitul oscilant al oscilatorului lucrează în condiții de rezonanță, amplitudinea oscilațiilor RF pe vârful de susținere a plasmei este cuprinsă între 2000 și 3000 V. Datorită componentei continue negative, dintr-un interval de timp egal cu o perioadă a oscilației RF potențialul vârfului va fi negativ mai mult de o jumătate de perioadă. Acest fapt, combinat cu mobilitatea mai mică a ionilor pozitivi, face ca în apropierea vârfului de susținere a plasmei să se formeze o sarcină spațială pozitivă permanentă. Acumularea de sarcină are două consecințe: (a) apariția unui exces de sarcină negativă la extremitatea plasmei la care este plasată proba și (b) ecranarea electrostatică a electrodului de susținere a plasmei. Astfel, în plasmă apare un câmp electric intern care, suprapus peste câmpul extern în semialternanța în care electrodul joacă rol de anod va accelera ionii pozitivi către proba neconductoare provocând eliberarea de microparticule sau chiar de atomi din ea. Pentru ca procesul să se producă, este necesar ca distanța dintre electrod și probă să fie de 2 – 4 mm. Particulele expulzate pătrund în plasmă unde sunt atomizate și excitate. Rata de expulzare depinde de puterea RF așa cum este arătat în Fig.8.18 pentru o probă de cretă ($CaCO_3$).

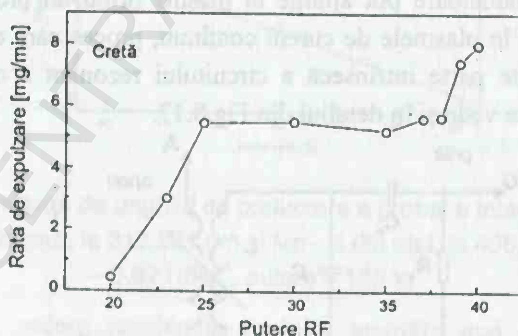


Fig.8.18 – Rata de expulzare în funcție de puterea RF.

La puteri mai mici de 25 W rata de expulzare este mică datorită intensității mici a câmpului intern. La puteri cuprinse în intervalul 25–37 W rata de expulzare este aproximativ constantă ceea ce ne sugerează că intensitatea câmpului

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

accelerator este constantă deşi potenţialul RF creşte. Creşterea lui este însă ecranată de sarcina spaţială pozitivă generată în vecinătatea electrodului. La puteri mai mari de 40 W energia ionilor incidenţi pe probă este suficientă pentru a provoca încălzirea ei şi pentru apariţia evaporării termice. Aceasta determină creşterea ratei de expulzare dar şi apariţia instabilităţilor în plasmă. De aceea, puterea maximă la care se poate lucra este de 40 W.

Aceste afirmaţii sunt susţinute şi de reprezentarea grafică din Fig.8.19 Curba, care reprezintă dependenţa de puterea RF a intensităţii liniei sodiului din cretă, poate fi considerată ca suprapunerea a două drepte: una care este datorată mecanismului de expulzare prin ciocniri ionice şi una datorată evaporării termice. Cele două drepte se intersectează la o putere de aproximativ 42 W, care este aceeaşi cu puterea la care apare creşterea pronunţată ratei de expulzare.

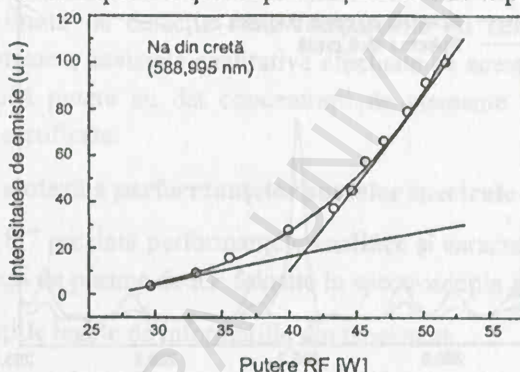


Fig.8.19 – Efectul puterii RF asupra emisiei sodiului la un debit de argon de 0.5 l/min.

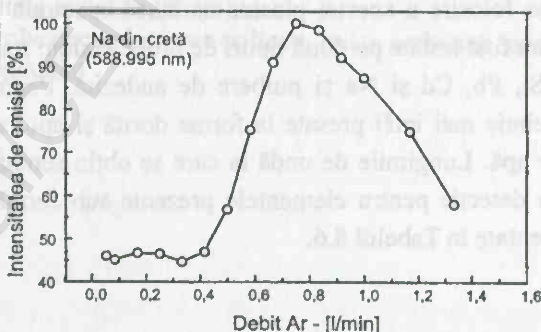


Fig.8.20 - Efectul debitului de argon asupra emisiei sodiului la o putere RF de 40 W.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se lucrează la puterea maximă la care nu apare evaporarea termică (40 W), şi se urmăreşte dependenţa de debitul de argon a intensităţii de emisie, aceasta prezintă un maxim la aproximativ 0.5 l/min (Fig.8.20). La acest debit numărul de atomi de probă care intră în plasmă şi care sunt şi excitaţi este maxim. La debite mai mici numărul de atomi de probă preluaţi şi transportaţi de curentul de argon este şi el mai mic, iar la debite mai mari, deşi numărul atomilor de probă creşte, timpul de rezidenţă a lor în plasmă este mic şi probabilitatea de excitare scade.

Posibililitatea folosirii plasmei cuplate capacitiv de mică putere ca sursă spectrală pentru analiza unor probe reale este demonstrată şi de punerea în evidenţă a urmelor de magneziu dintr-o probă de cretă (Fig.8.21)

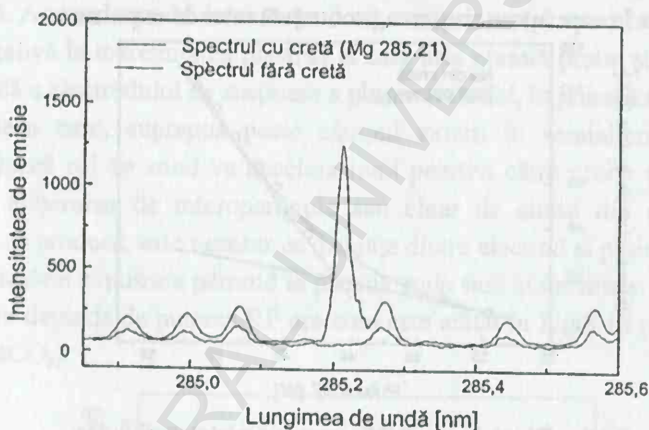


Fig.8.21 – Linia de emisie a magneziului din cretă.

Capacităţile de folosire a acestei plasme ca sursă spectrală pentru probe solide neconductoare au fost testate pe două tipuri de probe etalon: matrice de oxid de zinc cu urme de Si, Pb, Cd şi Na şi pulbere de andezită. Pentru a putea fi analizate, pulberile trebuie mai întâi presate la forma dorită şi apoi uscate pentru eliminarea urmelor de apă. Lungimile de undă la care se obţin semnale de emisie maxime şi limitele de detecţie pentru elementele prezente sub formă de urme în aceste probe sunt prezentate în Tabelul 8.6.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 8.6 - Limitele de detecţie pentru urmele de elemente din matrice de ZnO şi din andezită.

	λ [nm]	LOD [μg·g^{-1}]	Matrice
Na	588,99	0,3	ZnO
Pb	405,78	0,7	ZnO
Si	251,61	1,0	ZnO
Cd	228,81	0,9	ZnO
Pb	405,78	0,8	Andezită
Cr	425,43	1,0	Andezită
Cu	324,75	0,5	Andezită

Aceste limite de detecţie sunt comparabile cu cele obţinute prin alte metode. De asemenea, analizele cantitative efectuate pe aceste etaloane în plasma de argon de mică putere au dat concentraţii de elemente foarte apropiate sau identice cu cele certificate.

8.1.5 O sinteză a performanţelor surselor spectrale cu plasmă RF

Tabelul 8.7 prezintă performanţele analitice şi caracteristicile specifice ale principalelor tipuri de plasme de RF folosite în spectroscopia atomică.

Observaţiile legate de informaţiile din tabel sunt:

(1) – consum de Ar foarte mare (> 20 litri/min)
(2) – Furnace Atomization Plasma Excitation Spectrometry
(3) – consum de Ar mic (< 20 litri/min)
(4) – probe metalice (aliaje)
(5) – probe neconductoare (silicaţi, oxizi, carbonaţi, andezit)
??? – nestudiat

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul 8.7 - Performanţe analitice şi caracteristici specifice surselor spectrale cu plasmă de RF

Sursa	Metoda	LOD [ppb]	Tip probe	Efecte matrice	Cost [mii USD]		Domenii de aplicaţie
					vânzare	operare	
PLASMA CUPLATĂ INDUCTIV (ICP)	AES	10^{-1}– 10^{5}	lichide: ✓ solide: ✓ gaze: ✓	mici	~ 150	ridicat (1)	larg răspândit
	AFS	10^{-1}– 10	lichide: ✓ solide: ✓ gaze: ✓	mici	~ 350	ridicat (1)	nu foarte răspândit
	MS	10^{-3} – 1	lichide: ✓ solide: ✓ gaze: ✓	mici	~ 150	ridicat (1)	mediu, geologie, agricultură, petrol
PLASMA CUPLATĂ CAPACITIV (CCP)	AES cu FAPES(2)	10^{-2} – 1	lichide: ✓ solide: X gaze: ?	???	~ 30	scăzut (3)	laboratoare de cercetare academică
	AES în geometrie tub – inel	3 – $2\cdot10^{3}$	lichide: ✓ solide: X gaze: ?	mici	nu este un sistem comercial	scăzut (3)	laboratoare de cercetare academică
	AES în geometrie vârf – inel	9 – $2,5\cdot10^{3}$	lichide: ✓ solide: ✓(4) gaze: ?	mici	nu este un sistem comercial	scăzut (3)	laboratoare de cercetare academică
	AES de mică putere (< 75 W)	78 – 10^{5}	lichide: ✓ solide: ✓(5) gaze: ?	???	nu este un sistem comercial	scăzut (3)	laboratoare de cercetare academică
	AAS	10^{-1}– 10	lichide: ✓ solide: X gaze: ?	???	nu este un sistem comercial	scăzut (3)	laboratoare de cercetare academică

8.2 Alte aplicaţii

Numărul mare de tipuri de descărcări ce pot avea aplicaţii tehnice sau tehnologică este determinat de forma fizică a descărcării, de comportamentul temporal al plasmei, de frecvenţele din banda industrială în care pot funcţiona generatoarele de radiofrecvenţă, respectiv de microunde, sau de limitările impuse

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de proiectarea, respectiv realizarea generatoarelor folosite. Aceşti factori depind unul de celălalt şi reprezintă principalul criteriu de selecţie al metodei de generare a descărcării atunci când se cunoaşte aplicaţia sau rezultatul tehnic dorit.

Principalele direcţii de aplicare ale descărcărilor în gaze sunt sintetizate şi prezentate în Tabelul 8.8.

Tabelul 8.8 – Aplicaţii ale plasmei descărcării gazoase

- ***pentru modificări la suprafaţă***
  - prin *corodare* (etching)
    - pentru organizare structurală ⟶ în microelectronică şi micromecanică
    - pentru curăţire ⟶ etapă premergătoare depunerii
  - prin *schimbarea proprietăţilor funcţionale* (de aderenţă, de îmbinare, hidrofile, hidrofobe, etc.)
  - prin *modificări interstiţiale*
    - difuzie ⟶ lipiri, îmbinări, aderări
    - implantări ⟶ creşterea gradului de duritate
  - prin *depuneri*
    - pentru schimbarea proprietăţilor
      - mecanice ⟶ tribologie
      - chimice ⟶ protecţie anticorozivă
      - electrice ⟶ circuite integrate
      - optice ⟶ filtre, oglinzi
    - pentru "arhitectură" ...
      - cristalografică ⟶ diamante artificiale
      - morfologică ⟶ încastrări, implantări
- ***pentru modificări în volum***
  - conversia energiei electrice/magnetice sau electromagnetice în:
    - radiaţie electromagnetică ⟶ spectroscopie, surse de iluminat, laseri
    - energie nucleară ⟶ fuziune
  - chimie
    - transformări în compuşi bine determinaţi ⟶ polimerizare
    - purificare de gaze
    - cataliză
    - producere de precursori
- ***pentru generarea de particule libere***
  - electroni, ioni, particule neutre
- ***prin exploatarea conductivităţii***
  - electrice ⟶ întrerupătoare, comutatoare (*plasma switch*)
  - termice ⟶ topiri, tăieri, suduri, spraying, distrugere de deşeuri toxice

Aşa cum reiese şi din tabelul de mai sus, plasma descărcărilor gazoase îşi găseşte aplicabilitatea în cele mai diverse domenii ale ştiinţei şi tehnicii. Practic, vom întâlni plasma atât în procesul de tratare a lânii de oaie (cu scopul de a o face mai hidrofilă) sau în analiza spectrochimică, cât şi în fuziunea termonucleară, iluminatul public sau tratarea, respectiv distrugerea deşeurilor toxice într-un mod mai ecologic şi mai eficient.

8.2.1 Prelucrarea materialelor cu ajutorul plasmelor termice

Plasmele care se află în apropierea stării de echilibru termodinamic sunt denumite şi *plasme termice.* Ele se produc fie cu ajutorul unor descărcări în arc de mare intensitate (> 100 A), fie cu ajutorul unor descărcări de radiofrecvenţă (RF), la densităţi de putere mari şi la presiuni ale gazului de suţinere mai mari decât 10 kPa (0,1 atm). În aceste plasme, temperaturile electronilor şi a particulelor grele sunt identice, iar densitatea de particule este funcţie numai de temperatură.

Prelucrarea materialelor cu ajutorul plasmelor termice este un procedeu tehnic şi tehnologic foarte complex. Reprezentând unul dintre cele mai importante aspecte tehnice al începutului de mileniu III, ea este privită cu foarte mare interes pentru implementări în industrie. Interesul industrial nu se reduce doar la dezvoltarea şi sintetizarea unor noi materiale, ci şi la conservarea celor existente. Nu în ultimul rând, se urmăreşte adaptarea unor tehnologii clasice la specificul plasmelor termice în vederea obţinerii unor noi metode mai eficiente din punct de vedere al bilanţului energetic, al productivităţii sau al poluării mediului înconjurător. Dintre cele mai importante aplicaţii industriale ale plasmelor termice amintim *mărirea densităţii pulberilor*, *realizarea de straturi protectoare*, *sintetizarea pulberilor* şi *depunerile de starturi subţiri.*

8.2.1.1 Mărirea densităţii pulberilor cu plasme termice

Mărirea densităţii pulberilor cu ajutorul plasmelor termice reprezintă unadintre aplicaţiile industriale cele mai simple ale acestor plasme. Simplitatea şi eficienţa metodei fac ca acest procedeu să fie unul dintre mai reuşite aplicaţii. Folosind fie o descărcare în curent continuu, fie una în radiofrecvenţă, metoda a fost folosită cu succes în densificarea şi aducerea sub formă sferică a diferitelor materiale, începând cu metale având temperatură de topire joasă (Cu, Ni), până la oxizi ceramici (Al_2O_3) sau metale refractare (Mo, W). Metoda implică topirea "în zbor" a materialului adus în prealabil în forma de pulbere fină. Topirea este urmată

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(tot în "zbor") de o răcire treptată, apoi de una bruscă chiar înainte de colectare. Schema de principiu a metodei este prezentată în Fig.8.22.

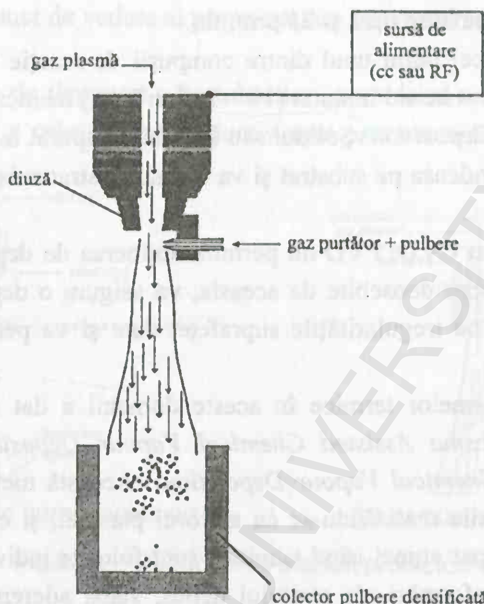


Fig.8.22 – Densificarea pulberilor cu ajutorul plasmelor termice.

8.2.1.2 Realizarea de straturi subţiri cu plasme termice

Tehnologiile care folosesc plasma descărcării gazoase au revoluţionat ingineria straturilor subţiri (protectoare sau de sine stătătoare). Până la începerea folosirii plasmelor în acest domeniu au existat două mari categorii de tehnici de depunere: *CVD – chemical vapour deposition* şi *PVD – physical vapour deposition* (depunere de vapori prin metode chimice, respectiv fizice).

Termenul *Chemical Vapour Deposition* înglobează tehnicile care au ca scop obţinerea de straturi subţiri prin decompunerea atomilor şi/sau moleculelor unui gaz în imediata vecinătate a unei suprafeţe şi înglobarea lor în aceasta printr-o reacţie chimică la suprafaţă. Aceste procese chimice necesită temperaturi ridicate (800 – 1000 °C) pentru iniţierea reacţiilor. Din acest motiv substratul trebuie ales cu multă atenţie. Straturile depuse au o bună aderenţă, dar prezintă un risc de deformare destul de mare. De aceea sunt necesare tratamente termice atât înainte cât şi după depunere. Depunerile obţinute (straturile subţiri sau protectoare) nu sunt selective (mono-element sau mono-tip): înainte de a începe un nou proces de

BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

depunere, în vederea obţinerii unui nou tip de strat, materialul depus anterior trebuie îndepărtat de pe substrat. Rata de depunere caracteristică straturilor obţinute prin CVD este cuprinsă între 0,01 şi 25 μm/min.

Atunci când cel puţin unul dintre compuşii de reacţie nu se află în fază gazoasă şi este evaporat în vid înaintat (10^{-6}–10^{-9} mTorri) tehnica poartă denumirea de *Physical Vapour Deposition*. Solidul sau lichidul evaporat la temperaturi medii (400 – 600 °C) va condensa pe substrat şi va forma un strat subţire (1 – 5 μm/oră) foarte rezistent.

Comparativ cu CVD, PVD nu permite obţinerea de depuneri în interiorul găurilor adânci, dar spre deosebire de aceasta, va asigura o depunere uniformă a materialului chiar şi pe iregularităţile suprafeţei date şi va permite obţinerea de straturi selectate.

Folosirea plasmelor termice în aceste domenii a dat naştere la o nouă tehnică *PACVD* (*Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) sau *PECVD* (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). Această metodă combină cele două tehnici, depunerile realizându-se cu ajutorul plasmei, şi elimină majoritatea dezavantajelor care apar atunci când tehnicile sunt folosite individual (temperaturi relativ ridicate, cu deformări ale stratului depus, slabă aderenţă, etc). Astfel se combină aderenţă bună asigurată de CVD cu temperaturile mai scăzute şi cu selectivitatea oferită de PVD.

În cazul PACVD (sau PECVD) se obţine plasma prin intermediul unui câmp electric. Energia necesară iniţierii şi realizării reacţiilor chimice de obţinere a stratului depus provine din ciocnirile cu ionii şi electronii plasmei.

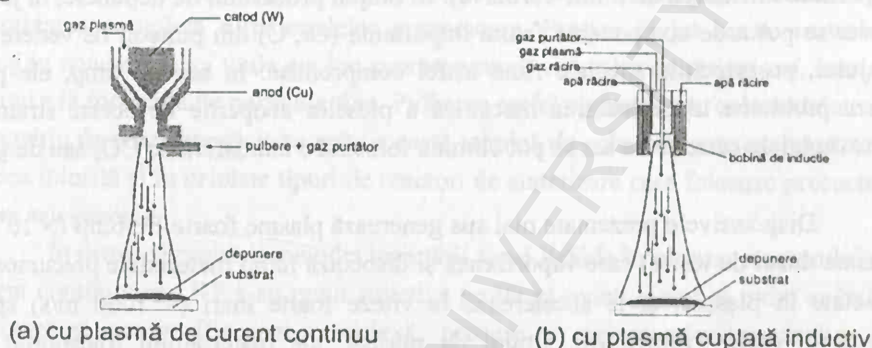
Depunerea de straturi protectoare prin procedeul denumit *plasma–spraying* este un procedeu tehnic consacrat pe scară industrială. Astfel, cu un dispozitiv foarte asemănător cu cel folosit la densificarea pulberilor se pot depune atât metale, cât şi materiale ceramice sau compozite. În majoritatea situaţiilor se foloseşte o plasmă de curent continuu ca sursă de căldură pentru topirea "în zbor" a materialului din care se va realiza stratul protector, înainte ca acest material să ajungă pe substrat. În funcţie de materialul folosit se alege gazul descărcării (Ar, Ar/H_2, Ar/He, etc.) şi se lucrează la presiune atmosferică.

Pentru a depune diferite materiale sub formă de strat protector se poate folosi şi plasma cuplată inductiv. Avatajul folosirii ei constă în lipsa electrozilor, evitându-se astfel contaminarea cu materiale străine. Depunerile se pot realiza atât în atmosfere neutre cât şi în atmosfere oxidante sau reducătoare. În funcţie de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

compoziţia chimică a gazului folosit se poate realiza şi o depunere reactivă. În această situaţie se obţine un strat protector care va diferi de materialul depus sau de substrat atât din punct de vedere al proprietăţilor fizico-chimice, cât şi din punct de vedere structural.

Principiile de depunerile a straturilor protectoare cu ajutorul plasmei de curent continuu şi a celei cuplate inductiv sunt prezentate în Fig.8.23a, respectiv Fig.8.23b.



(a) cu plasmă de curent continuu (b) cu plasmă cuplată inductiv

Fig.8.23 – Depuneri de starturi protectoare.

Din punct de vedere economic şi energetic, una dintre cele mai eficiente şi răspândite metode de depunere a straturilor protectoare este cea a spraying-ului cu ajutorul descărcării în arc. Căldura generată de un arc electric obţinut între doi electrozi va determina topirea lor. Picăturile de topitură vor fi preluate de un jet rapid de gaz (de obicei aer) şi transportate spre substrat pentru a forma stratul protector (Fig.8.24).

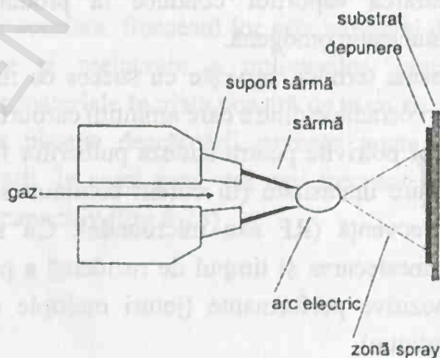


Fig.8.24 – Depunere de start protector cu arc electric.

Conţinutul ridicat de oxizi pe care-l va dobândi stratul protector în urma oxidării metalului în jetul de aer transportor poate mări duritatea stratului. În acelaşi timp, prezenţa oxizilor poate afecta într-un mod negativ stratul protector deoarece în anumite situaţii diminuează gradul de aderare al protectorului la substrat. Aceste straturi slab legate de substrat sunt nedorite deoarece se pot distruge într-un timp foarte scurt (stratul va avea o porozitate relativ ridicată, care va permite infiltrarea de fluide corozive). În timpul procesului de depunere, în jetul de aer se pot arde componente foarte importante (Cr, C) din punctul de vedere al aliajului, proprietăţile speciale fiind astfel compromise. În acelaşi timp, ele pot cauza probleme în prelucrarea mecanică a pieselor acoperite de aceste straturi. Dezavantajele cauzate de aer se pot elimina folosind o atmosferă de CO_2 sau de gaz inert.

Dispozitivele prezentate mai sus generează plasme foarte fierbinţi (> 10^4 K în zona duzei de ieşire) care vaporizează şi disociază rapid materialele precursoare injectate în plasmă, şi le accelerează la viteze foarte mari (~ 1000 m/s) spre substratul răcit. Proprietăţile jetului de plasmă, ale materialului transportat şi temperatura substratului determină proprietăţile stratului protector obţinut, inclusiv grosimea sa.

8.2.1.3 Sintetizarea pulberilor cu plasme termice

Prin temperaturile înalte şi încălzirea diferenţiată, plasmele termice oferă o modalitate de sintetizare atractivă şi nespecifică din punct de vedere chimic, mai ales pentru materialele refractare. Speciile de vapori asigură condensarea particulelor. Suprasaturarea vaporilor conduce la producerea unor particule ultrafine obţinute prin nucleaţie omogenă.

În prezent, plasma termică serveşte cu succes ca mediu de procesare în sintetizarea unor pulberi ceramice dintre care amintim carburile, nitrurile şi oxizii.

Plasmele termice potrivite pentru sinteza pulberilor fine pot fi generate de descărcări în arc de mare intensitate (în curent continuu sau alternativ) sau de descărcări de înaltă frecvenţă (RF sau microunde). Cu scopul de a mări la maximum încălzirea, amestecarea şi timpul de rezidenţă a particulelor în plasmă, s-au realizat noi dispozitive performante (jeturi multiple de plasmă, reactoare hibride RF – curent continuu).

În cazul sintetizării pulberilor cu ajutorul plasmelor termice, materialele precursoare se pot găsi în orice stare de agregare, cu menţiunea că în cazul

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precursorilor metalici, aceştia sunt foarte rar disponibili în fază gazoasă. Cel mai des, precursorii se găsesc în stare solidă şi sunt introduşi în plasmă sub formă de pulbere, de către un curent de gaz purtător. Recent s-a dezvoltat o metodă prin care precursorii se pot injecta în plasmă şi din fază lichidă. Injectarea se face în sens contrar sensului curgerii jetului de plasmă. În urma interacţiunii lichidului cu plasma apar nişte vortexuri care recirculă materialele şi asigură un timp de rezidenţă suficient de lung în zonele fierbinţi. Astfel se asigură disocierea şi vaporizarea completă a materialelor precursoare. Purtate de jet aceste materiale ajung în zone mai reci unde are loc suprasaturarea vaporilor de precursori, ceea ce conduce la formarea de particule fine. Pulberea astfel obţinută este colectată într-un dispozitiv de colectare răcit cu apă (această tehnică de colectare este asemănătoare cu cea folosită şi în celelate tipuri de reactori de sintetizare care folosesc precursori solizi sau gazoşi).

În urma dezvoltării metodei injectării fazei lichide în plasma reactorului de curent continuu sau RF s-au putut sintetiza pe lângă oxizii binari şi oxizi având o structură şi compoziţie mai complexă, precum şi supraconductori oxidici cu temperatură critică ridicată. De asemenea, se fac eforturi considerabile pentru sintetizarea pulberilor ceramice neoxidice: nitruri, carburi şi boruri.

8.2.2 Modificarea suprafeţelor polimerice cu ajutorul plasmelor

Polimerizarea reprezintă procesul de obţinere a unor molecule foarte mari (macromolecule) prin unirea unor molecule mai mici numite monomeri. Molecula rezultată în urma procesului de polimerizare poartă numele de polimer.

Interes larg acordat polimerilor este datorat proprietăţilor fizice, chimice şi mecanice deosebite ale acestora. Succesul lor este atestat şi de marea dezvoltare a industriei de fabricare şi prelucrare a polimerilor, precum şi de prezenţa indispensabilă a acestor materiale în viaţa noastră de zi cu zi.

Tratamentul în plasma descărcării gazoase poate oferi polimerilor noi proprietăţi şi noi aplicaţii. În acest sens, cel mai frecvent se foloseşte plasma de radiofrecvenţă cuplată capacitiv (Fig.8.25)

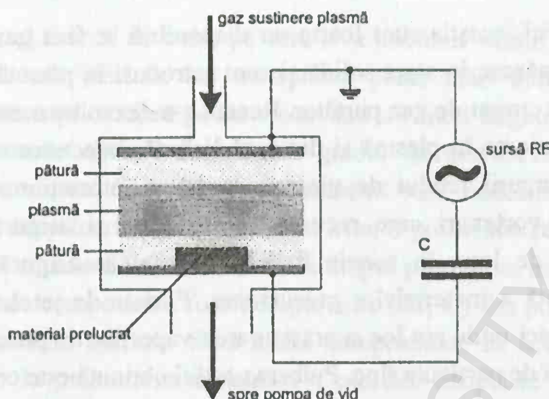


Fig.8.25 – Plasma de radiofrecvenţă cuplată capacitiv în geometrie plan paralelă.

În prezent există patru mari direcţii de tratament al polimerilor: (1) prelucrarea suprafeţelor polimerice prin eliberarea şi eliminarea elementelor contaminatoare; (2) etching (gravare); (3) activarea suprafeţei prin grefare sau crearea pe suprafaţă de elemente noi, cu grad înalt de reactivitate; (4) depunerea de starturi aderente prin polimerizarea unor monomeri (alţii decât monomerul polimerului în cauză) pe suprafaţa polimerului.

8.2.2.1 Prepararea şi prelucrarea suprafeţelor

În procesele industriale suprafeţele curate sunt foarte importante. Noţiunea de "curat" înseamnă că materialul bulk este de fapt materialul care formează suprafaţa şi nu materiale sau elemente străine de materialul de bază. În cazul metalelor tratamentul cu plasmă poate curăţa suprafaţa metalică de grăsimi sau impurităţi superficiale. Acest lucru este posibil deoarece metalele sunt destul de rezistente la atacul componentelor din plasmă.

În cazul polimerilor, noţiunea de "curat" se foloseşte într-un context puţin diferit, deoarece polimerul este foarte uşor atacat în plasmă. Astfel suprafaţa polimerică nu va fi îndepărtată ca şi în cazul metalelor până la starturile lipsite de impurităţi, ci ea va fi modificată chimic şi topografic. Prin tratamentul în plasmă moleculele incomplet polimerizate şi monomerii de pe suprafaţă pot fi transformate în compuşi volatili mai uşor şi mai rapid decât structura de bază, polimerică, care va rămâne intactă.

De exemplu, un tratament tipic de curăţire pentru polietilenă implică o plasmă de argon cuplată capacitiv, obţinută la o frecvenţă de 13,56 MHz şi presiuni

de 0,01 – 0,04 Torr, având densităţi de putere de ~ 0,5 W/cm^3. De obicei tratamentul este scurt pentru a nu afecta structura polimerică. Evident, după eliminarea impurităţilor, suprafaţa polimerică poate fi expusă la acţiunea controlată a plasmei, obţinându-se astfel a suprafaţă cu proprietăţi deosebite.

Gazele nobile efectuează curăţirea fără ca ele să se implanteze în suprafaţă. Agresivitatea metodei se poate mări prin folosirea unor gaze reactive (CF_4, SF_6, O_2) sau prin mărirea energiei ionilor care bombardează suprafaţa.

8.2.2.2 Corodarea suprafeţei polimerice

Pentru a obţine suprafeţe polimerice cu o aderenţă ridicată este nevoie şi de altceva decât curăţire. Plasma poate crea pe o suprafaţă polimerică microasperităţi care nu pot fi obţinute prin metodele abrazive clasice.

Polimerii prezintă o mai bună aderenţă după un tratament în plasmă deoarece se măreşte suprafaţa de contact. Aderenţa se poate mări prin ridicarea gradului de porozitate, decontaminarea suprafeţei, eliminarea microparticulelor care blochează microporii şi prin microasperităţi obţinute în urma procesului de corodare.

Corodarea polimerilor se poate realiza într-un dispozitiv asemănător cu cel prezentat în Fig.8.4. Gradul de corodare depinde de tipul de gaz folosit (CF_4, SF_6, O_2, Ar sau amestecuri ale lor), de compoziţia şi microstructura polimerului, de densitatea de putere de RF şi de timpul de reacţie dintre plasmă şi polimer.

8.2.2.3 Activarea suprafeţelor şi grefarea cu plasmă

Activarea şi grefarea cu plasmă înseamnă modificarea caracteristicilor suprafeţei prin substituirea sau adăugarea la grupările specifice polimerului de noi grupări chimice obţinute cu ajutorul speciilor active create în plasmă.

În tratamentele de activare se pot folosi plasme obţinute în atmosfere pure de O_2, N_2, He, Ar, NH_3, N_2O, CO_2, CF_4, aer sau plasme susţinute în amestecul unora dintre aceste gaze. Studiind mecanismul de activare, s-a ajuns la concluzia că el constă în obţinerea pe suprafaţa polimerică a unor radicali liberi care se pot cupla cu speciile active din plasmă (ionii şi radicalii liberi din descărcare).

De exemplu, polietilena îşi găseşte mai uşor o aplicaţie practică dacă suprafaţa sa este transformată în urma unui tratament în plasmă. Reacţiile polietilenei atunci când ea este expusă la acţiunea plasmelor obţinute în diferite medii gazoase sunt prezentate în Fig.8.16.

BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

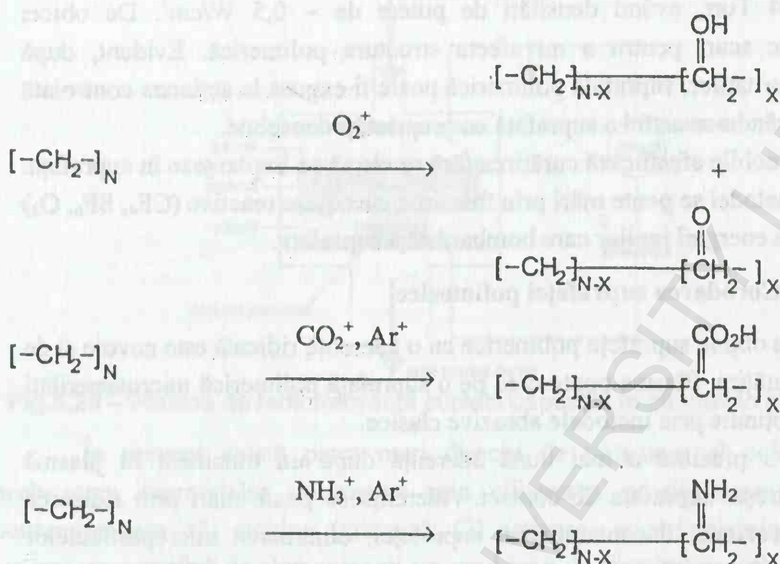


Fig.8.26 – Reacţiile polietilenei în plasmele de RF obţinute în diferite atmosfere gazoase.

Polimerii astfel obţinuţi vor avea proprietăţi deosebite. Astfel, radicalii –OH, respectiv $-CO_2H$ implantaţi într-un polimer, transformă suprafaţa hidrofobă a acestuia într-o suprafaţă hidrofilă, iar radicalul $-NH_2$, implantat în anumite poziţii ale lanţului polimeric, face suprafaţa mai receptivă la coloranţi.

Urmărind cu atenţie cazul activării unui polimer oarecare (RH) într-o plasmă de oxigen, se poate observa că activarea în plasmă este un proces complex şi se face în mai multe trepte. Într-o primă fază se extrage un atom de hidrogen din lanţul polimeric, rămânând în urmă o vacanţă pentru un radical liber:



$$RH + O^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$$

În a doua fază, oxigenul molecular se poate cupla cu suprafaţa polimerică prin intermediul vacanţei formând un radical peroxidic:



$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet}$$

Acest radical peroxidic poate atrage un atom de hidrogen dintr-un lanţ polimeric vecin sau chiar într-un alt lanţ cu vacanţă, formând un acid carboxilic, respectiv un ester.



$$RO_2^{\bullet} + R'H \longrightarrow RO_2H$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



În reacțiile de mai sus semnul "•" indică existența unei vacanțe (posibilități de cuplare). Desigur aceste reacții nu au pretenția de a fi singurele posibile. În funcție de gazul plasmei și de condițiile de lucru se pot forma alcooli, eteri, peroxizi sau hidroperoxizi. Produșii secundari (CO_2, H_2O și speciile de hidrocarburi cu mase moleculare mici) sunt evacuate de pompele de vid.

Experimentele arată că procesul de activare este mult încetinit de ruperea legăturilor carbon-carbon și carbon-hidrogen. Adăugarea de CF_4 în plasma de oxigen va conduce la apariția unor specii cu conținut de fluor (CF_3, OF, F) care sunt foarte eficace în ruperea legăturilor mai sus amintite și astfel accelerează rata reacțiilor care au loc în plasmă. În această situație nu se pune problema evacuării produșilor secundari. Odată cu oprirea plasmei sau cu ieșirea speciilor active din zona de RF, ele se recombină formând compușii stabili originali.

8.2.2.4 Polimerizarea și depunerea straturilor polimerice

Monomerii folosiți la obținerea polimerilor au o structură reactivă dată de legăturile duble carbon-carbon (Fig.8.27).

Aceste legături permit cuplarea cu un alt monomer și formarea de lanțuri polimerice.

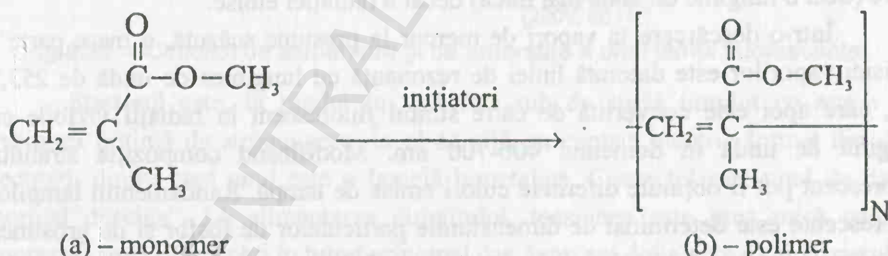


Fig.8.27 – Reacție de polimerizare în plasmă.

În figura de mai sus se prezintă polimerizarea metacrilatului de metil prin intermediul legăturilor duble carbon-carbon. Astfel, legăturile duble de carbon din metacrilatul de metil reprezintă punctele de legătură în formarea polimerului denumit polimetacrilat de metil (folosit la fabricarea sticlei plexi).

Monomerul se introduce în plasmă (cuplaj capacitiv; aprox. 60 W; 0,2 Torr) împreună cu gazul de susținere a descărcării. Inițiatorii procesului de polimerizare vor fi radicalii liberi sau de ionii energetici proveniți din plasmă.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Odată ajuns în plasmă, monomerul se va cupla în mod repetat cu alţi monomeri, mărindu-şi masa moleculară de sute de mii de ori şi va forma polimerul dorit.

Procesul de polimerizare poate fi iniţiat şi de radiaţia ultravioletă.

Fenomenele fizico-chimice care au loc într-o plasmă pot asigura condiţiile necesare obţinerii unor straturi subţiri polimerice chiar şi din materiale care nu se polimerizează în condiţii şi prin metode clasice.

8.2.3 Surse de lumină

8.2.3.1 Lămpi fluorescente

Folosirea pe scară largă a iluminării fluorescente poate fi explicată prin avantajele acestui sistem: (a) eficienţă mare; (b) varietate mare a temperaturii de culoare (2700-6500 K); (c) întreţinere uşoară şi timp de viaţă lung. Principiul de funcţionare a acestor tipuri de lămpi se bazează pe proprietatea radiaţiei ultraviolete, care se găseşte din abundenţă într-o descărcare în vapori de mercur la temperatura mediului ambiant, de a produce radiaţia de fluorescenţă a unor materiale. Reamintim aici că fluorescenţa este proprietatea unor materiale (numite şi fosforoase) de a emite aproape instantaneu o radiaţie electromagnetică cu o anumită lungime de undă atunci când sunt iradiate cu cuante având o energie mai mare (deci o lungime de undă mai mică) decât a radiaţiei emise.

Într-o descărcare în vapori de mercur la presiune scăzută, o mare parte a emisiei vaporilor este datorată liniei de rezonanţă cu lungimea de undă de 253,7 nm, care apoi este convertită de către stratul fluorescent în radiaţii vizibile cu lungimi de undă în domeniul 400-700 nm. Modificând compoziţia stratului fluorescent pot fi obţinute diferitele culori emise de lampă. Randamentul lampilor fluorescente este determinat de dimensiunile particulelor de fosfor şi de grosimea stratului depus pe perţii tubului de descărcare. Folosirea unor particule prea mici determină o micşorare a eficienţei cuantice (numărul de cuante luminoase emise de către 100 de cuante incidente). Stratul flourescent trebuie să fie suficient de gros pentru a nu permite radiaţiei ultraviolete să ajungă la peretele de sticlă şi să fie absorbită de către acesta.

De regulă, tuburile fluorescente au formă de tuburi cilindrice drepte, cu lungimi variabile (până la câţiva metri). Standardul european actual prevede ca dimensiune tipică pentru aceste lămpi un diametru de 26 mm. Folosirea gazelor

rare drept gaze materie primă pentru plasmă a determinat obţinerea unor randamente mai mari de conversie a energiei electrice în energie luminoasă.

În unele aplicaţii folosirea tuburilor drepte şi lungi este un dezavantaj. De aceea s-au produs lămpi mai mici, cu un diametru redus la 10-12 mm, tubul fiind îndoit astfel încât să se obţină o construcţie compactă. De asemenea, s-au produs lămpi cu diametre şi mai mici (3-4 mm) pentru aplicaţii în electronică.

Datorită faptului că lungimea tubului de descărcare trebuie să fie mare pentru a avea o eficienţa luminoasă acceptabilă, şi tensiunea de străpungere este mare, astfel încât aprinderea descărcării devine imposibilă la tensiunea de alimentare a reţelei casnice sau industriale. Pentru a depăşi acest obstacol, multe lămpi au un circuit separat de amorsare a descărcării (Fig.8.28).

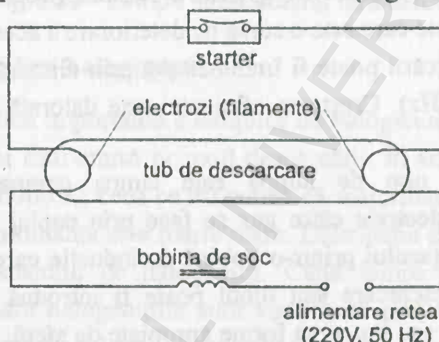


Fig.8.28 – Circuitul de alimentare şi de amorsare a unei lămpi fluorescente.

Starterul este, la rândul lui, un mic tub de sticlă umplut cu argon la presiunea optimă de străpungere. În el se află un contact electric format din doi electrozi, dintre care unul este o lamelă bimetalică. Contactul este unul de tipul "normal deschis". La alimentarea circuitului, tensiunea este prea mică pentru amorsarea unei descărcări în tubul principal dar, între cei doi electrozi ai starterului se poate amorsa o descărcare luminiscentă. În prezenţa acesteia lamela bimetalică se încălzeşte şi contactul electric se închide. Curentul care va parcurge filamentele le încălzeşte şi în tub vor fi generaţi electroni prin emisie termoelectronică (electroni primari). Simultan, lamela bimetalică se răceşte şi contactul din starter se întrerupe. La întreruperea circuitului, tensiunea de autoinducţie generată de către bobina de şoc va determina multiplicarea în avalanşă a electronilor primari şi amorsarea descărcării luminiscente. După amorsarea descărcării, tensiunea de la reţea va fi suficientă pentru menţinerea ei. De asemenea, circuitul de alimentare a filamentelor va rămâne deschis deoarece descărcarea din tub (cu rezistenţă electrică

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

foarte mică) şuntează starterul şi în el nu se mai poate amorsa o nouă descărcare. De aceea, pe tot parcursul funcţionării, filamentele vor fi reci (în fapt ele vor avea temperatura cinetică a particulelor grele din descărcarea luminiscentă). Dacă descărcarea în tub nu se amorsează la prima tentativă, ciclul pe care l-am descris se va repeta până la aprinderea lămpii.

Există lămpi fluorescente cu electrozi acoperiţi cu un strat de oxizi care nu au nevoie de preîncălzire, precum şi cu catozi reci neacoperiţi. Ambele tipuri de lămpi au lungimi mari, fiind necesare tensiuni de străpungere mari, tensiuni care sunt obţinute cu ajutorul unor transformatoare. Primul tip de lămpi are avantajul unor căderi mici de tensiune la electrozi şi de aceea au o eficienţă mare, iar al doilea, are un timp de viaţă foarte lung pentru că funcţionarea lor nu depinde de emisia electrozilor, emisie care este o sursă de deteriorare a acestora.

Eficienţa descărcării poate fi îmbunătăţită prin alimentarea cu tensiune de înaltă frecvenţă (>20 KHz). Creşterea eficienţei este datorată micşorării căderilor de tensiune la electrozi.

Un timp mai nou de lampă este lampa compactă fără electrozi. Transmiterea energiei electrice către gaz se face prin cuplaj inductiv (Fig.8.29). Puterea este transmisă gazului printr-o bobină de inducţie care poate fi plasată în interiorul tubului de descărcare sau tubul poate fi introdus în ea. Tuburile de descărcare pot fi sferice sau pot avea forme apropiate de sferă, cu diametre până la 100 mm. Frecvenţa câmpului electromagnetic este în domeniul MHz-ilor, ceea ce creează unele probleme legate de protecţia la perturbaţiile radio.

Lămpile fluorescente fără electrozi au un timp de viaţă foarte lung (aprox. 60.000 de ore), tocmai pentru că nu există pericolul dezintegrării acestora. Eficienţa luminoasă a lor este comparabilă sau chiar mai bună decât aceea a lămpilor fluorescente clasice. De asemenea, ele pot fi comandate de la distanţă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

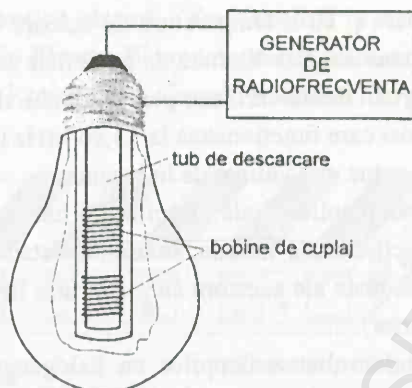


Fig.8.29 - Lampă fluorescentă fără electrozi

8.2.3.2 Lămpi cu halogenuri

O caracteristică importantă a lămpilor cu halogenuri este faptul că cea mai mare parte a radiaţiei este emisă pe axul descărcării. În această zonă temperatura este de aproximativ 6000 K, ceea ce înseamnă că majoritatea liniilor emise sunt în domeniul vizibil şi luminanţa este foarte mare. Distribuţia puterii spectrale depinde de compoziţia amestecului de halogenuri. Când lampa ajunge al temperatura normală de funcţionare halogenurile sunt vaporizate parţial sau total. Vaporii de halogenuri se disociază în halogeni şi metale în zona centrală a arcului, zonă care este mai fierbinte iar metalele emit spectrul lor caracteristic.

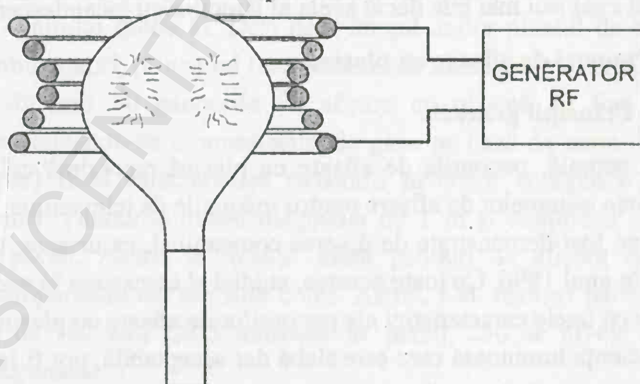


Fig.8.30 - Lampă fără electrozi cu halogenuri.

Lămpile convenţionale de descărcare (cu electrozi) cu halogenuri de metale sunt foarte potrivite pentru obţinerea fascicolelor luminoase de bună

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

calitate, cu intensitate mare şi cu o temperatură de culoare cuprinsă între 3000 şi 6500 K. Folosirea halogenurilor este limitată de posibilele reacţii chimice care pot avea loc între ele şi electrozii descărcării sau pereţii tubului de descărcare. Lămpile cu halogenuri fără electrozi care funcţionează la 13,56 MHz (Fig.8.30) au avantajul posibilităţii alegerii unei game mai variate de halogenuri.

Cele mai importante aplicaţii ale lămpilor cu halogenuri sunt: proiectarea dispozitivelor de afişare cu cristale lichide; iluminarea stadioanelor; lămpi pentru automobile. Puterile consumate ale acestora sunt cuprinse între 35 W (automobile) şi 1800 W (iluminat exterior).

Interesul pentru dezvoltarea lămpilor cu halogenuri este determinat de faptul că iluminarea lor este mai mare de câteva ori decât aceea a lămpilor cu filament de wolfram, deoarece radiaţia este generată de către atomii care se află în zona centrală a arcului electric (miezul descărcării). Această iluminare sporită poate fi folosită la farurile ale automobilelor, fie pentru îmbunătăţirea calităţii fascicolului luminos, fie pentru faptul că au dimensiuni mai mici faţă de lămpile clasice.

Una dintre cerinţele lămpilor pentru automobile este aceea ca timpul de aprindere şi atingere a funcţionării normale să fie foarte scurt. Sistemele convenţionale cu element de balast (rezistenţă, bobină) nu pot fi folosite în acest caz. De aceea se recurge la adăugarea în lampa cu halogenuri a unei cantităţi mici de xenon la o presiune de câteva atmosfere, obţinându-se astfel un timp de intrare în regim normal egal sau mai mic decât acela al lămpilor cu incandescenţă.

8.2.4 Panouri de afişare cu plasmă

8.2.4.1 Principii generale

La ora actuală, panourile de afişare cu plasmă reprezintă cel mai serios concurent pe piaţa sistemelor de afişare pentru imaginile de televiziune. Fiabilitatea şi calitatea lor au fost demonstrate de diverse companii şi, ca urmare, producţia în serie a început în anul 1996. Cu toate acestea, studiul şi cercetarea în acest domeniu continuă pentru că unele caracteristici ale panourilor de afişare cu plasmă, cum ar fi de exemplu eficienţa luminoasă care este slabă dar acceptabilă, pot fi îmbunătăţite. O modalitate importantă de studiu şi înţelegere a mecanismelor care guvernează emisia luminoasă a unui element de imagine este modelarea teoretică a fenomenelor. De accea studiul panourilor de afişare cu plasmă continuă atât din punct de vedere teoretic cât şi experimental.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Panoul de afişare cu plasmă a fost inventat de către Bitzer şi Slottow în 1966 la Universitatea din Illinois. Ei au demonstrat posibilitatea afişării informaţiei sub forma unor pixeli luminoşi cu plasmă, realizând un panou de afişare foarte simplu (Fig.8.31).

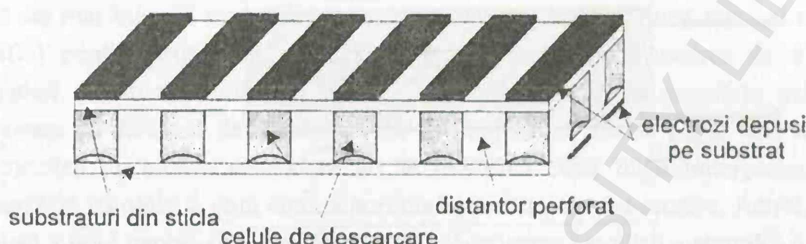


Fig.8.31 – Sructura pixelilor unui display monocrom cu plasmă.

Panoul este compus din două seturi de straturi subţiri conductoare paralele, reciproc perpendiculare, depuse pe două substraturi din sticlă. Cele două substraturi sunt separate de o lamelă de sticlă cu grosimea de 100 μm. Lamela este perforată, având aspectul unei site. Distanţa dintre şirurile de găuri din lamelă este egală distanţa dintre straturile conductoare depuse pe substraturi. Cavităţile astfel obţinute sunt umplute cu un gaz inert la o presiune de aproximativ 300 torr. Se formează astfel o matrice de celule de descărcare (pixeli), fiecare având la capete câte doi electrozi reciproc perpendiculari. Pixelii devin luminoşi prin aplicarea între cei doi electrozi a unei tensiuni alternative, suficiente pentru a produce străpungerea spaţiului dintre ei. Deşi de-a lungul anilor pixelul de bază a suferit numeroase îmbunătăţiri, principiul fundamental de funcţionare a rămas acelaşi.

Până în anii 80 panourile de afişare cu plasmă au fost monocrome, descărcarea producându-se în amestecuri de gaze pe bază de neon, lumina emisă (roşu-portocalie) fiind caracteristică structurii nivelelor energetice ale neonului (585 – 640 nm). Panourile aveau diagonala de 1 m şi conţineau aproximativ 2 milioane de pixeli. Astăzi fabricanţii oferă panouri de afişare cu dimensiuni geometrice comparabile dar ele sunt color. Astfel, s-au realizat panouri de afişare cu diagonala de 102 cm, 1,075 milioane de pixeli, 256 de nivele de gri, 8 cm grosime şi 8 kg masa.

Panourile de afişare cu plasmă pot să fie operate atât în curent continuu cât şi în curent alternativ. În Fig.8.32 sunt prezentate sub o formă simplificată structurile celor două tipuri de panouri. Ele au aceeaşi structură ca şi cea prezentată anterior cu deosebirea că în cazul panourilor de afişare care sunt operate în curent

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

alternativ, electrozii între care se aplică tensiunea necesară amorsării şi întreţinerii descărcării nu sunt în contact direct cu plasma. În Fig.8.33 este prezentată schema electrică de alimentare a unei matrici de pixeli.

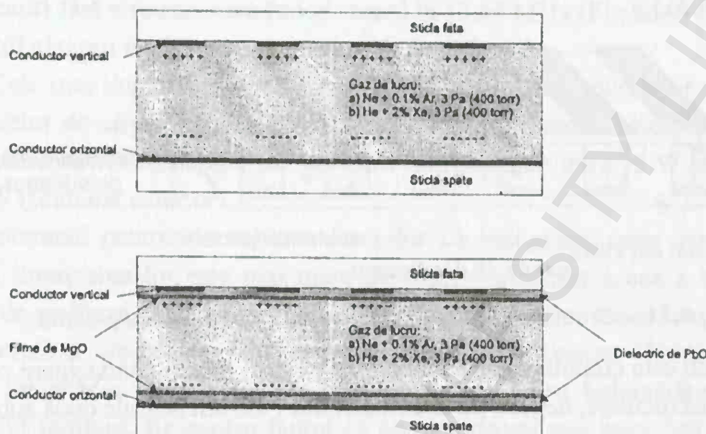


Fig.8.32 – Structura panourilor monocrome operate în curent continuu şi curent altenativ.

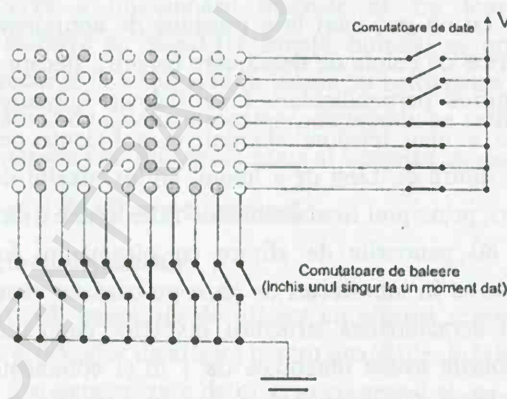


Fig.8.33 – Alimentarea unei matrici de pixeli.

Diferenţele constructive dintre pixelii care sunt operaţi în curent continuu şi cei care sunt operaţi în curent alternativ poate fi observată foarte uşor comparând desenele din Fig.8.32. Se poate observa că în cazul pixelilor operaţi în curent alternativ straturile conductoare sunt acoperite cu un strat de dielectric, de regulă oxid de plumb, cu o grosime de 25 μm. Peste acesta se depune un alt strat dielectric, de oxid de magneziu, cu grosimea de 50 – 200 nm. Aceste două straturi

BOUASICENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dielectrice asigură pe de o parte stocarea de sarcină electrică superficială şi, pe de alta, emisia electronică secundară. Oxidul de magneziu a fost ales în urma unor cercetări intense de identificare a unor materiale care să fie rezistente la procesul de pulverizare catodică şi să aibă un coeficient de emisie secundară la bombardament ionic cât mai bun. El este utilizat de peste treizeci de ani şi încă este cel mai bun material pentru protejarea stratului dielectric şi pentru generarea de electroni secundari. Straturile uniforme de MgO pot fi depuse pe suprafeţe mari prin evaporare cu fascicul de electroni. Un avantaj important al MgO este acela că proprietatea de emisie secundară nu se modifică chiar după înderpărtarea prin pulverizare catodică a unui strat superficial de sutimi de nanometru. Astfel, timpul de viaţă a unui panou, deşi este limitat de pulverizarea catodică a stratului de MgO, poate fi mai mare de 10.000 de ore.

Se poate uşor constata că în cazul pixelilor operaţi în curent alternativ plasma nu poate ajunge în contact cu electrozii. Valoarea exactă a tensiunii de străpungere depinde de natura şi presiunea gazului din celulele de descărcare, înalţimea acestora şi este condiţionată de stratul de MgO. Ea variază de obicei între 120 V şi 180 V. După amorsarea descărcării, electronii şi ionii se deplasează către anod şi respectiv catod, dar ei nu mai pot fi colectaţi de către electrozi şi se vor acumula pe suprafaţa dielectricului ca sarcini spaţiale. Astfel, câmpul electric total în interiorul unei celule va fi în orice moment de timp suma algebrică dintre câmpul datorat tensiunii externe aplicate şi câmpul intern datorat acumulării de sarcină spaţială pe suprafeţele dielectrice. În regim staţionar este evident că sensul câmpului datorat acumulării de sarcină este opus sensului câmpului exterior, sarcina superficială acţionând în sensul ecranării câmpului electric exterior. De aceea, dacă după amorsarea descărcării câmpul electric extern este menţinut constant numai câteva microsecunde, câmpul electric total va descreşte foarte rapid (100 – 200 ns). Această descreştere poate fi atât de mare încât tensiunea pe descărcare să fie mai mică decât tensiunea minimă de menţinere a ei, şi descărcarea se stinge. De aceea, în curent alternativ descărcarea acţionează în sensul autolimitării curentului electric prin ea, nefiind nevoie de o rezistenţă exterioară de limitare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

8.2.4.2 Caracteristici ale dispozitivelor de afişare cu plasmă

Panourile de afişare cu plasmă prezintă câteva avantaje în competiţia care are loc în domeniul tehnologiei dispozitivelor de afişare. Astfel, comportarea puternic neliniară a fiecărui pixel, cu inerentele proprietăţi de memorie, poate constitui un avantaj în proiectarea electronicii de comandă necesare pentru ştergerea şi înscrierea informaţiei. Simplitatea construcţiei pixelilor este un ajutor în procesul de fabricaţie, reducând problemele legate de alinierea lor sau de uniformitatea straturilor depuse. Comparativ cu matricile de afişare color cu cristale lichide care folosesc tranzistori cu filme subţiri pentru controlul electronic al fiecărui pixel, dispozitivele de afişare cu plasmă necesită un proces de fabricaţie mult mai simplu şi o electronică de comandă mai puţin complicată. Pe de altă parte însă, date fiind tensiunile mari la care se lucrează (100 –275 V), electronica de comandă este mult mai robustă, voluminoasă şi cu un consum energetic mare. De aceea, panourile de afişare cu plasmă nu sunt recomandate pentru aparatura portabilă dar sunt extrem de utile pentru utilizări interioare sau fixe (pieţe, stadioane etc). Dacă sunt operate la puteri mari (10^2 – 10^3 W) strălucirea lor este suficient de mare pentru a avea o imagine vizibilă chiar şi la lumina Soarelui. Suprafaţa mare, rezoluţia înaltă, faptul că sunt foarte plate, fac ca dispozitivele de afişare cu plasmă să fie foarte căutate pentru videoconferinţe, ecrane pentru conferinţe în interior sau în exterior precum şi pentru staţii de lucru fixe sau calculatoare personale care necesită o grafică de înaltă rezoluţie. Datorită construcţiei lor, panourile de afişare cu plasmă, monocrome sau color, au un unghi de vedere foarte mare (peste 160°). În vecinătatea normalei la suprafaţă există un unghi mort foarte mic datorat electrozilor metalici care obturează emisia luminoasă a plasmei (în cazul monocrom) sau a straturilor fotoluminiscente (în cazul color). Pentru a elimina acest inconvenient se studiază posibilitatea înlocuirii electrozilor metalici opaci cu electrozi transparenţi pe bază de oxid de indiu. Inconvenientul acestei înlocuiri îl constituie conductanţa mai slabă a electrozilor transparenţi, ceea ce evident conduce la un consum de putere mai mare. O altă soluţie, este realizarea unor electrozi metalici semitransparenţi sub formă de straturi subţiri (aprox. 20 μm).

Pentru pixelii color compoziţia gazului este modificată astfel încât să predomine emisia radiaţiilor ultraviolete. Din celelalte puncte de vedere principiile de operare sunt identice cu cele ale pixelilor monocromi. Ideal este ca radiaţia luminoasă emisă de plasmă să fie exclusiv în domeniul ultraviolet, radiaţie capabilă

să producă emisia culorilor fundamentale (roşu – R, verde – G, albastru – B) de către straturile fotoluminiscente de fosfaţi (lantan, ytriu, gadoliniu) depuse pe electrozii de adresare şi pe perţii celulelor de descărcare. Structura schematică a unui panou color cu plasmă este arătată in Fig.8.34.

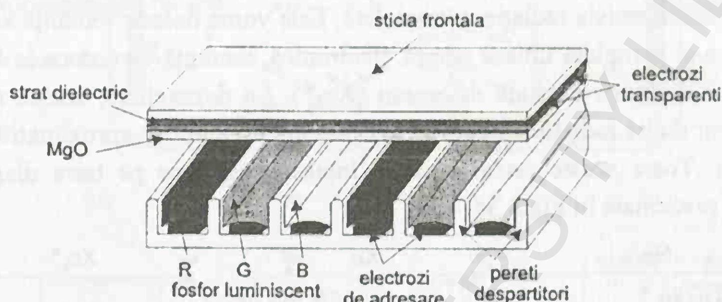


Fig.8.34 – Structura panoului color cu plasmă

Pereţii despărţitori sunt orientaţi în plan vertical şi au o înălţime de aproximativ 100 µm. Un pixel se formează la intersecţia unui electrod transparent orizontal cu trei straturi fotoluminiscente succesive, corespunzătoare celor trei culori fundamentale.

Pentru generarea radiaţiei ultraviolete necesare producerii fotoluminiscenţei fosforului sunt folosite amestecuri de gaze conţinând ca specie minoritară xenonul. Deşi xenonul este un emiţător eficient de radiaţii ultraviolete, tensiunea sa de străpungere este prea mare şi atunci s-a recurs la folosirea amestecurilor de xenon cu neon sau heliu. Adăugând unul din aceste gaze, tensiunea de străpungere se micşorează din două motive: (1) ionii de neon şi heliu sunt mult mai eficienţi în producerea emisiei secundare de electroni din stratul de MgO şi (2) coeficientul de ionizare într-un amestec de xenon-neon de exemplu, poate fi mult mai mare decât în xenon pur sau neon pur. Aceasta, datorită faptului că secţiunea de ciocnire electron-neutru este mult mai mare în xenon decât în neon, astfel încât într-un amestec conţinând o mare concentraţie de neon, electronii pot câştiga energie mult mai uşor, producând excitarea şi ionizarea xenonului pentru valori mai mici ale câmpului electric. Pe de altă parte, energia de ionizare a xenonului este mai mică decât energia de excitare a neonului (sau a heliului) şi electronii acceleraţi în câmpul electric din celula de descărcare îşi vor transfera energia lor cu prioritate spre atomii de xenon iar atomii de neon (sau heliu) vor ceda energia de excitare atomilor de xenon producând ionizarea lor prin efect

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Penning. Astfel, emisia radiaţiei de dezexcitare roşu-portocalie a neonului va fi suprimată odată cu creşterea concentraţiei de xenon din amestec. Din cercetările experimentale s-a stabilit că o concentraţie a xenonului de aproximativ 10% este cea mai potrivită pentru scopul propus. În afară de aceste procese, mai există unul care favorizează emisia radiaţiei ultraviolete. Este vorba despre tendinţa xenonului ionizat de a-şi completa ultima pătură electronică, tendinţă care duce la formarea moleculelor dimerice excitate de xenon (Xe_2*). La dezexcitare, aceste molecule dimerice vor emite radiaţii ultraviolete cu lungimi de undă de aproximativ 173 nm şi 150 nm. Toate aceste procese pot fi înţelese mai bine pe baza diagramelor energetice prezentate în Fig.8.35.

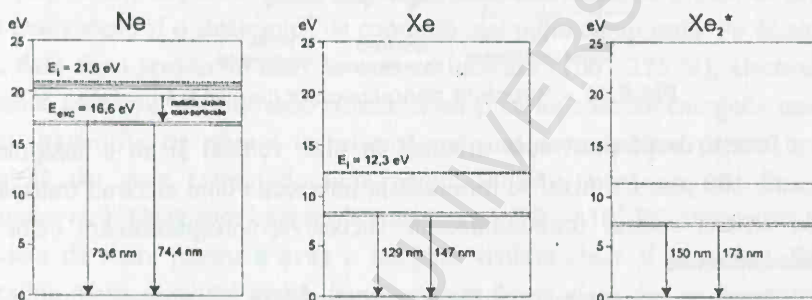


Fig.8.35 – Structura nivelelor energetice pentru Ne şi He.

În panourile de afişare cu plasmă procesele care au loc la suprafaţa catodului joacă un rol deosebit în asigurarea funcţionării lor şi în limitarea timpului de funcţionare.

O prezentare sintetică a proceselor elementare care au loc în interiorul celulei de descărcare este prezentată în Fig.8.36. Nu vom mai insista asupra lor deoarece au fost prezentate mai detaliat în capitolele precedente. După aprinderea descărcării, ionii pozitivi din vecinătatea electrodului care joacă rol de catod în una din semialternanţele câmpului alternativ sunt acceleraţi în câmpul căderii normale de tensiune catodică (aprox. 200 V). Ciocnind suprafaţa electrodului ei capturează foarte repede electroni, cedând acestuia o energie egală cu energia de recombinare electron-ion. Această energie este consumată în două procese: ***emisia de electroni secundari*** şi ***pulverizarea catodică***. Primul proces determină creşterea semnificativă a eficienţei luminoase a pixelului iar cel de al doilea reduce timpul de viaţă a celulei de descărcare.

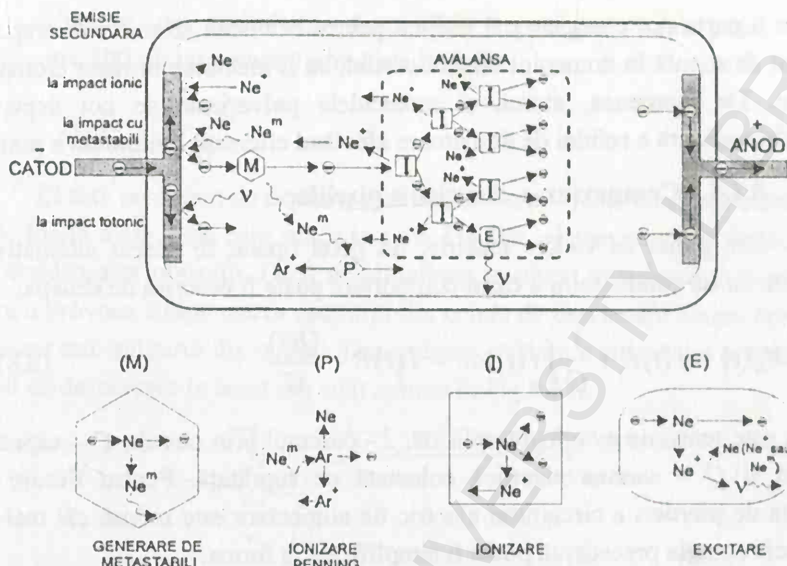


Fig.8.36 – Procese elementare în interiorul celulei de descărcare.

Electronii secundari sunt foarte eficienți, pe de o parte pentru că ei câștigă o energie mare fiind accelerați în spațiul căderii normale de tensiune catodică și pe de alta, pentru că în drumul lor spre electrodul care joacă rol de anod ei străbat întregul spațiu plin cu gaz ionizat. Coeficientul de emisie secundară la impact ionic (γ) este definit ca numărul de electroni emiși de catod la impactul cu un ion pozitiv. El depinde atât de natura ionului incident cât și de natura materialului depus pe suprafața catodului. Oxidul de magneziu are un coeficient de emisie secundară de aproximativ 0,45 atunci când este ciocnit de ioni de heliu cu energia de 200 eV. Pentru comparație, amintim că dacă MgO este ciocnit de ioni de Ar, $\gamma = 0{,}05$. În afară de emisia electronică secundară la impact ionic, o contribuție importantă la creșterea numărului de electroni din plasmă îl mai au fotonii și atomii metastabili care ciocnesc suprafețele electrozilor și care sunt capabili să genereze electroni secundari. Deoarece nici fotonii și nici metastabilii nu sunt purtători de sarcină electrică netă, mișcarea lor nu este influențată de câmpurile electrice din plasmă și ei se propagă izotrop prin spațiul de descărcare.

Procesul de pulverizare catodică erodează stratul depus pe suprafața catodului și reduce performanțele pixelului. Contaminarea plasmei cu impuritățile generate de pulverizarea catodică poate conduce la reducerea eficienței luminoase,

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

deoarece o parte din energie va fi risipită pentru excitarea atomilor de impuritate care emit de regulă în domeniul vizibil. Astfel, va fi afectată puritatea cromatică a pixelului. De asemenea, atomii şi moleculele pulverizate se pot depune pe suprafaţa interioară a celulei de descărcare afectând eficienţa luminoasă a pixelului.

8.2.4.3 Comportarea electrică a pixelilor

Din punct de vedere electric, un pixel operat în curent alternativ este echivalent cu un condensator a cărui comportare poate fi descrisă de ecuaţia:

$$V_a(t) = I(t)R + \frac{1}{C}\int_0^t I(t')dt' = I(t)R + \frac{Q(t)}{C} \tag{8.8}$$

unde V_a este tensiune exterioară aplicată, I - curentul prin circuit, C – capacitatea pixelului şi Q – sarcina electrică colectată pe suprafaţă. Pentru fiecare pixel rezistenţa de pierderi a circuitului electric de alimentare este redusă cât mai mult, astfel încât ecuaţia precedentă poate fi simplificată la forma:

$$V_a(t) = \frac{1}{C}\int_0^t I(t')dt' = \frac{Q(t)}{C} \tag{8.9}$$

Capacitatea fiecărui pixel este determinată de capacitatea fiecărui strat de dielectric şi capacitatea gazului din celula de descărcare, capacităţi conectate în serie:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{PbO}} + \frac{1}{C_{MgO}} + \frac{1}{C_{gaz}} \tag{8.10}$$

În fiecare caz:

$$C_i = \frac{\varepsilon_i A}{d_i} \tag{8.11}$$

unde i este indicele materialului şi A – aria suprafeţei care este aproximativ egală cu cea a suprafeţei stratului conductor. Pentru un pixel prezentat anterior grosimea stratului de PbO este aproximativ 25 µm iar cea a stratului de MgO este cuprinsă între 50 şi 200 nm iar constantele dielectrice sunt $\varepsilon_{PbO} = 15\varepsilon_o$ şi $\varepsilon_{MgO} = 6\varepsilon_o$, depinzând de puritatea filmului subţire şi de microstructura sa. Pe baza acestor date se poate observa contribuţia mică a stratului de MgO la capacitatea totală a pixelului, în primă aproximaţie ea putând fi neglijată.

BOUNSCIENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Înainte de aprinderea descărcării capacitatea unui pixel este de aproximativ 500 pF iar curentul prin circuit va fi:

$$I(t) = C\frac{dV(t)}{dt} \tag{8.12}$$

El este un curent de deplasare care apare la aplicarea tensiunii exterioare ca un pic foarte mare după care scade la zero. De fapt, el este curentul de încărcare a unui condensator obişnuit. Dacă amplitudinea tensiunii exterioare este prea mică pentru a provoca străpungerea spaţiului din celula de descărcare atunci curentul de deplasare este singurul din circuit. Dependenţa de timp a curentului şi tensiunii pe spaţiul de descărcare în acest caz sunt arătate în Fig.8.37a.

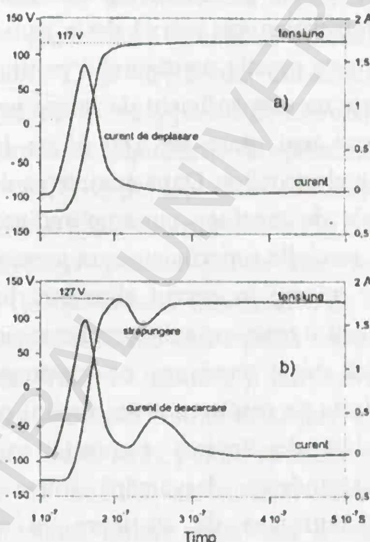


Fig.8.37 – Dependenţa de timp a curentului pixelic.

Dacă însă tensiunea exterioară este mai mare decât tensiunea de străpungere, după impulsul de curent de deplasare mai apare încă un impuls mai mic, datorat curentului prin descărcare (Fig.8.37b). Impulsul de curent prin plasmă este însoţit de fenomene luminoase puternice datorate proceselor de excitare-dezexcitare care apar imediat după momentul străpungerii spaţiului de descărcare.

Impulsul de curent prin descărcare depinde de amplitudinea impulsului de tensiune aplicat din exterior. În Fig.8.38 este arătată dependenţa de tensiunea exterioară a sarcinii electrice deplasate prin descărcare în cazul unui amestec Penning de heliu-xenon (2%) la presiune de 400 torr.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

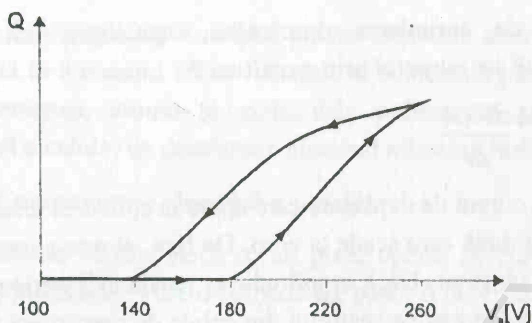


Fig.8.38 – Sarcina electrică deplasată prin pixel

Se poate observa efectul de histereză atunci când tensiunea evoluează în sens descrescător. Dacă tensiunea este mărită de la zero până la 180 V, curentul prin celula de descărcare este practic nemăsurabil pentru că în absenţa sarcinilor superficiale câmpul electric nu este suficient de intens pentru a produce ionizarea gazului. Pentru o tensiune mai mare de 180 V se iniţiază descărcarea prin multiplicarea în avalanşă a electronilor. După amorsarea descărcării, dacă pe celulă se aplică un sigur impuls de tensiune cu amplitudinea mai mică de 135 V, descărcarea se stinge deşi sarcinile superficiale sunt prezente.

În cazul pixelilor operaţi în curent alternativ între cele două reţele de electrozi se aplică permanent o tensiune sub forma unor impulsuri dreptunghiulare cu amplitudinea mai mică decât tensiunea de străpungere (Fig.839a). Această tensiune se numeşte ***tensiune de susţinere*** a descărcării pentru că, după cum vom vedea în continuare, odată descărcarea amorsată ea este suficientă pentru menţinerea ei. Pentru aprinderea descărcării într-o celulă, între electrozi corespunzători ei, peste tensiunea de susţinere se aplică un scurt impuls dreptunghiular cu amplitudinea mai mare decât tensiunea de străpungere (Fig.8.39b). Această tensiune se numeşte ***tensiune de adresare*** sau de ***înscriere***. Din grafic se poate observa că impulsul de adresare este pozitiv şi el se aplică într-un interval de timp în care tesiunea de susţinere este zero, înaintea unui impuls negativ al ei.

Descărcarea, amorsată în urma aplicării impulsului de adresare, se stinge foarte repede după dispariţia lui datorită câmpului determinat de sarcinile spaţiale superficiale acumulate pe suprafeţele dielectricilor. În următoarea semiperioadă a tensiunii de susţinere, când aceasta este negativă, cîmpul datorat sarcinilor superficiale se adună cu câmpul de susţinere, suma lor depăşind tensiunea de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

străpungere şi descărcarea se aprinde din nou fără a mai fi necesar un alt impuls de adresare. În timpul acestei noi descărcări are loc o separare şi acumulare de sarcini superficiale al căror câmp este opus celui exterior, descărcarea se va stinge şi lucrurile se vor repeta în acest mod în timpul ciclurilor următoare ale tensiunii de susţinere. Ca o consecinţă a aprinderilor şi stingerilor repetate ale plasmei într-o celulă de descărcare, curentul pixelic va fi de forma unor scurte impulsuri periodice, pozitive şi negative (Fig.8.39c). Pentru anularea informaţiei pixelice, adică pentru stingerea descărcării, este suficientă aplicarea unui scurt impuls de ştergere negativ imediat după un impuls pozitiv al tensiunii de susţinere.

Amplitudinea lui trebuie să fie suficient de mare pentru a neutraliza sarcinile superficiale create în semiperioada anterioară de către câmpul de susţinere. Dacă sarcinile superficiale create la sfârşitul unei semiperioade a câmpului de susţinere sunt +Q şi –Q, atunci următoarea descărcare trebuie să transfere sarcinile –2Q şi respectiv +2Q pe aceste suprafeţe pentru menţinerea unei stări staţionare. Asta înseamnă că impulsurile de aprindere şi de stingere trebuie să genereze exact sarcinile +Q şi –Q pe cele două suprafeţe dielectrice. Evoluţia în timp a potenţialului superficial poate fi observată în Fig.8.39d.

Tensiunea de susţinere trebuie să fie mai mică decât tensiunea de străpungere a descărcării (în caz contrar descărcarea ar fi în permanenţă aprinsă) dar suficient de mare pentru a menţine descărcarea după ce ea a fost amorsată de către impulsul de adresare. Valorile maximă şi minimă ale tensiunii de susţinere definesc limitele de tensiune ale dipozitivului de afişare. Este important ca operarea să se facă în condiţiile unor limite largi, pentru că tensiunea de susţinere trebuie să fie în interiorul limitelor de tensiune ale tuturor celulelor, limite care nu sunt identice. După cum am văzut, limita superioară a tensiunii de susţinere este determinată de tensiunea de străpungere. Limita inferioară este legată de tensiunea minimă necesară menţinerii unei decărcări luminiscente. Aceste limite se îndepărtează una de alta odată cu creşterea produsului *pd* (presiune *x* distanţa dintre electrozi). Acest produs trebuie să fie suficient de mare pentru a avea nişte limite largi de tensiune, dar suficient de mic pentru a nu avea o tensiune de străpungere prea mare.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

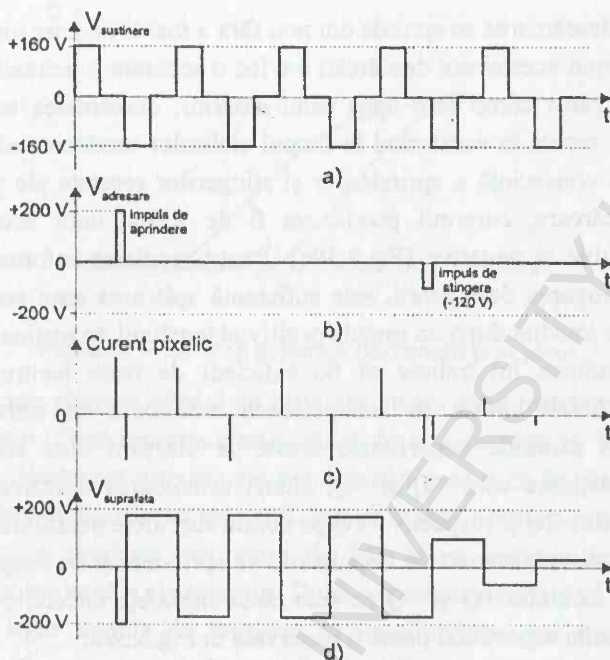


Fig.8.39 – Comanda aprinderii şi variaţia în timp a curentului pixelic.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. S.D.ANGHEL, "*Minitorch for Inductively Coupled Plasma Used in Atomic Emission Spectroscopy*". Studia Univ."Babes-Bolyai" Cluj, Physica, XXXV, nr.2,67-71 (1990).
2. E.TĂTARU and S.D.ANGHEL, "*Evaluation of low Power Capacitively Coupled Plasma RF Torch as Spectral Source*". Rom.Journ.Phys. 37,821-826(1992).
3. E.A.CORDOS, S.D.ANGHEL, T.FRENTIU and A.POPESCU, "*Capacitively Coupled Plasma with Tip-ring Electrode Geometry for Atomic Emission Spectrometry. Analytical Performance and Matrix Effect of Sodium Chloride and Potassium Chloride*". J.Anal.At.Spectrom. 9, 635-641 (1994).
4. S.D.ANGHEL, T.FRENTIU, A.M.RUSU, L.BESE and E.A.CORDOS. "*The Analysis of Conductible Solid Samples by RF Capacitively Coupled Plasma at Atmospheric pressure*". Fresenius Journ.Anal.Chem. 355:252-253 (1996).
5. S.D.ANGHEL and M.TODICA, "*Capacitively Coupled plasma as Spectral Source for Direct Analysis of Conductive Samples*". Studia Univ."Babes-Bolyai" Cluj, Physica, XLI, nr.2, 67-76 (1996).

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6. T.FRENTIU, A..M.RUSU, M.PONTA, S.D.ANGHEL and E.A.CORDOS, "*Analytical Performance of an RF Capaciltively Coupled Plasma for Atomic Emission, with Tip-Ring Electrode Geometry*". Fresenius Journ.Anal.Chem. 355:254-255 (1996).
7. S.D.ANGHEL, E.A.CORDOS, T.FRENTIU, A.M.RUSU, A.SIMON and E.DARVASI, "*Some Fundamental Characteristics for a RF Capacitively Coupled Argon Plasma with Tip-Ring Electrode Geometry*", *Studia Univ."Babes-Bolyai"* Cluj, Physica, XLI, nr.1, 109-123 (1997).
8. S.D.ANGHEL, "*Physical Characteristics and Spectroscopical Applications of RF CCP in Tip-Ring Geometry at Atmospheric Pressure*". Rom. Repts. Phy., 50, 401-415 (1998).
9. E.A.CORDOS, T.FRENTIU, A.M.RUSU, S.D.ANGHEL, A.FODOR and M.PONTA, "*Analytical Characterization of CCP Torch with central Tube Electrode*". Talanta 48, 827-837 (1999).
10. T.FRENTIU, A.M.RUSU, S.D.ANGHEL, A.POPESCU, S.NEGOESCU, A.SIMON and E.A.CORDOS, "*Radiforequency CCP Torch with Central Tubular Electrode and Outer Ring Electrode*". Acta Chimica Hungarica - ACH Models in Chemistry 136, 119-129 (1999).
11. S.D.ANGHEL, E.A.CORDOS, T.FRENTIU, A.POPESCU and A.SIMON, "*Atmospheric Pressure Capacitively Coupled Plasma Source for Direct Analysis of Non-Conductive Solid Samples*". J.Anal.At.Spectrom 14, 541-545, (1999).
12. S.D.ANGHEL, T.FRENTIU, A.M.RUSU, A.POPESCU, A.SIMON and E.A.CORDOS, "*Figures of Merit and Physical Caracteristics of a Capacitively Coupled Radiofrequency Argon Plasma Sustained at Atmospheric Pressure in Tip-Ring Electrode Geometry*". Acta Chimica Hungarica - ACH Models in Chemistry 136, 131-148 (1999).
13. T.FRENTIU, S.D.ANGHEL, M.NICOLA, E.DARVASI, A.SIMON and E.A.CORDOŞ, "*Figures of Merit and Fundamental Processes in Analysis of Ca from Liquid Samples Using an r.f. CCP Torch with Tubular and Ring Electrodes*". Croatica Chemica Acta 72, 763-778 (1999).
14. T.FRENTIU, M.PONTA A.RUSU, S.D.ANGHEL, A.SIMON and E.A.CORDOS, "*Cadmium Determination in Sedimented Dusty by Atomic Emission Spectrometry with a New Radiofrequency Capacitively Coupled Plasma Source*". Analytical Letters 33(2), 323-335 (2000).
15. T.FRENTIU, S.D.ANGHEL, A.SIMON and E.A.CORDOS, "*Study of some matrix effects in low power radiofrequency capacitively coupled plasma with a central tubular molybdenum electrode and a single ring electrode*". Acta Chimica Hungarica - ACH Models in Chemistry 137, 677-690 (2000).
16. G.COLLINS and D.J.REJ, "*Plasma Processing of Advanced Materials*". MRS Bulletin 21, 26-27 (1996).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

17. D.M.COATES and L.KAPLAN, "*Modification of Polymeric Surfaces with Plasmas*". MRS Bulletin 21, 43-45 (1996).
18. K.T.RIE, E.MENTHE, A.MATTHEWS, K,LEGG and J.CHIN, "*Plasma Surface Engineering of Metals*". MRS Bulletin 21, 46-51 (1996).
19. J.V.MANTESE, I.G.BROWN, N.W.CHEUNG and G.A.COLLINS, "*Plasma-Immersion Ion Implantation*". MRS Bulletin 21, 52-56 (1996).
20. M.TOMA şi GH.POPA, "*Aplicaţii ale fizicii plasmei*". Ed. Tehn., Bucureşti 1982.
21. L.DĂSCĂLESCU, "*An Introduction to Ionized Gases. Theory and Applications*". Toyohashi University of Technology, 1993.
22. GH.POPA şi M.GHEORGHIU, "*Aplicaţii tehnologice ale plasmei*". Ed. Univ. "Al. I. Cuza" Iaşi, 1998.
23. R.A.GOTTSCHO, M.E.BARONE and J.M.COOK, "*Use of Plasma Processing in Making Integrated Circuits and Flat-Panel Displays*". MRS Bulletin 21, 38-42 (1996).
24. J.G.WEBSTER, "*Mesurement, Instrumentation and Sensors*". CRC Press-Springer-IEEE Press, Boca Raton (USA) 1999.

B.C.U. „M. EMINESCU" IAŞI

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ISBN 973-647-060-1

279502